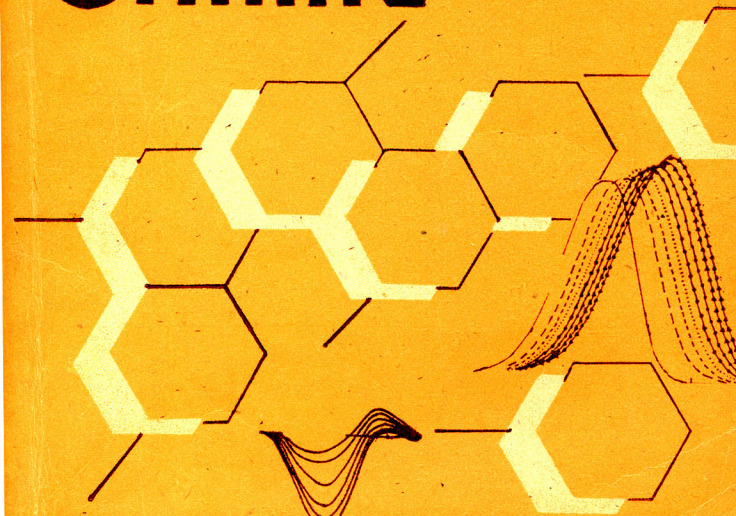
METODIU RĂILEANU

ROLUL SOLVENȚILOR ÎN CHIMIE



Conf. dr. METODIU RĂILEANU

ROLUL SOLVENȚILOR ÎN CHIMIE

EDITURA ACADEMIEI
REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
București, 1988

Role of solvents in chemistry

Роль растворителей в химии

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
R 79717, Bucureşti, Calea Victoriei nr. 125

PREFAȚĂ

Reactivitatea chimică a substanțelor este determinată de structura moleculelor acestora și este influențată de natura mediului de reacție. Influența solvenților asupra reactivității chimice a fost semnalată prima dată în 1862 de către M. Berthelot și L. Pean de Saint-Gilles în cazul studierii cineticii unor reacții de esterificare. Influența solvenților asupra reacțiilor chimice a intrat în atenția chimiștilor mult mai tîrziu, după 1935, cînd E. D. Hughes și K. Ingold au elaborat teoria calitativă de influență a solventului asupra vitezei de reacție a substanțelor. Studiile care au urmat au arătat că principalele proprietăți ale solvenților care influențează reacțiile chimice sînt polaritatea, polarizabilitatea, aciditatea, bazicitatea, constanta dielectrică, viscozitatea, presiunea internă și altele. În cazul soluțiilor ce conțin săruri neutre au importanță, de asemenea, concentrația sării, precum și natura anionului și cationului.

Din literatura chimică cunoscută în prezent rezultă că solvenții influențează cinetica, echilibrul, mecanismul sau stereochimia unei reacții; ei influențează de asemenea ionizarea legăturilor covalente, reacțiile de complexare, potențialele normale de oxidare, conformația moleculelor, structura electronică a unor sisteme conjugate și deplasează în unele cazuri centrul de reacție al moleculelor. De o importanță deosebită este și influența solvenților asupra spectrelor de absorbție electronică, IR, RES și RMN, deoarece schimbările care apar în intensitatea, forma și poziția benzilor spectrale permit stabilirea naturii interacțiunilor care au loc în soluție între diverse molecule.

În sinteza chimică importanța teoretică și practică a solvenților este remarcabilă. Într-adevăr, sinteza unui mare număr de compleși, cu o structură și o compoziție din cele mai variate, nu poate fi realizată decît în solvenți neapoși. Solvenții permit de asemenea controlul sintezei organice, unde pot fi deplasate echilibre sau centre de reacție ale moleculelor în sensul dorit sau pot fi inhibate reacții paralele nedorite. În sinteza organică natura solventului mai determină adiția în cis *sau* trans, *menținerea sau inversia configurației precum și conformația moleculelor. Polimerizarea stereospecifică a monomerilor sau compoziția copolimerilor sînt controlate în mare parte de către solvent.*

Folosirea solvenților neapoși în chimia analitică a lărgit considerabil numărul substanțelor care pot fi titrate ca acizi sau ca baze și a permis titrarea diferențiată a amestecului de electroliți care în apă sînt de tării apropiate.

În cromatografia de adsorbție amestecurile de solvenți determină diferențierea valorilor R_f, favorizînd astfel o bună separare a substanțelor din amestec.

Toate aceste rezultate remarcabile și altele pot fi înțelese și aplicate numai dacă se cunoaște modul de interacțiune a solventului cu substanța dizolvată.

În lucrarea de față autorul își propune și reușește să prezinte sistematic și bine documentat concepțiile științifice moderne asupra clasificării și proprietăților solvenților precum și a efectelor pe care aceștia le exercită în reacțiile chimice. Lucrarea nu are un caracter enciclopedic și nici nu tratează toate tematicile posibile care pot fi analizate în acest domeniu; intenția autorului a fost aceea de a prezenta unele secvențe mai importante din chimia solvenților și de a sublinia importanța unor astfel de studii. Prin conținutul și structura ei lucrarea se adresează tuturor chimiștilor și biologilor care lucrează în învățământul superior, în laboratoarele de cercetare, în industrie precum și tuturor celor care aprofundează studiul mecanismelor de reacție.

Sperăm că cititorul, care va parcurge această monografie, va sesiza ușor că studiul influenței solvenților asupra reacțiilor chimice reprezintă o sursă inepuizabilă de imaginație și de idei care sînt atît de necesare pentru creația științifică în domeniul chimiei moderne.

Prof. dr. doc. ing. A. T. BALABAN,
membru corespondent al Academiei
Republicii Socialiste România

CUPRINS

1. CLASIFICAREA SOLVENȚILOR 11

1.1. Clasificarea solvenților după capacitatea donoare sau acceptoare de protoni . . . 11

1.1.1. Solvenți acizi sau protogeni 11 ◇1.1.2. Solvenți bazici sau protofili 12 ◇1.1.3 Solvenți amfoteri sau amfiprotici 12 ◇1.1.4. Solvenți aprotici 13

1.2. Clasificarea solvenților după capacitatea donoare sau acceptoare de electroni . . 14

1.2.1. Solvenți coordinanți și necoordinanți 14 ◇1.2.1.1. Scara numerelor donoare și acceptoare ale solvenților după Gutmann 14 ◇1.2.2. Solvenți aprotici dipolari 19

1.3. Clasificarea solvenților după Parker 20

1.4. Clasificarea solvenților după capacitatea lor de diferențiere sau de nivelare a tăriei electroliților 21

1.5. Clasificarea solvenților după capacitatea lor de a forma legături de hidrogen . . 23

1.6. Clasificarea solvenților după constantele lor fizice 24

Bibliografie 26

2. INFLUENȚA SOLVENȚILOR ASUPRA SPECTRELOR DE ABSORBȚIE 28

2.1. Deplasări în spectrele IR 28

2.2. Deplasări în spectrele electronice 32

2.2.1. Solvatocromia pozitivă și negativă 34 ◇2.2.2. Influența solvatării specifice 36◇ 2.2.2.1. Solvatarea prin legături de hidrogen 36 ◇2.2.2.2. Deplasarea benzilor de transfer de sarcină 38 ◇2.2.3. Scara polarității solvenților. Indicatori spectrali de polaritate a solvenților 39 ◇2.2.3.1. Importanța valorilor E_T 43

2.3. Deplasări în spectrele RES 43

2.4. Deplasări în spectrele RMN 45

2.4.1. Influența polarității solvenților asupra spectrelor RMN 45 ◇2.4.2. Influența solvenților aromatici asupra spectrelor RMN 46 ◇2.4.3. Influența legăturilor de hidrogen. Determinarea bazicității solvenților 47 ◇2.4.4. Influența lichidelor nematice asupra spectrelor RMN 48 ◇2.4.5. Studiul solvatării ionilor prin metoda RMN 48

2.5. Încercări de corelare a deplasării benzilor în spectrele de absorbție cu unii parametri fizici ai solventului 50

2.5.1. Deplasări în spectrele IR 50 ◇2.5.1.1. Corelarea deplasării benzilor în spectrele IR cu constanta dielectrică și cu indicele de refracție al solventului 50 ◇2.5.1.2. Corelarea deplasării benzilor în spectrele IR cu energia de interacțiune moleculară 51 ◇2.5.2. Deplasări în spectrele RMN 55 ◇2.5.3. Deplasări în spectrele electronice 58 ◇2.5.3.1. Influența solvenților asupra spectrelor electronice prin forțe Van der Waals 58 ◇2.5.3.2. Influența legăturilor de hidrogen asupra spectrelor electronice 62

Bibliografie 62

3. ROLUL SOLVENȚILOR ÎN SINTEZA ȘI ÎN STABILITATEA SUBSTANȚELOR COMPLEXE 67

3.1. Forța motoare a reacțiilor de complexare 67
3.2. Rolul donicității solvenților în reacțiile de complexare 70
3.3. Reacții de autocomplexare 74
3.4. Stabilitatea complecșilor moleculari 77

Bibliografie 78

4. INFLUENȚA SOLVENȚILOR ASUPRA ECHILIBRELOR CHIMICE 79

4.1. Disocierea perechilor de ioni 80
4.2. Deplasarea echilibrelor de disociere a complecșilor H 82
4.3. Deplasarea echilibrelor în reacțiile de complexare 83
4.4. Tăria acizilor și bazelor în solvenți neapoși 85
4.5. Rolul solvenților în echilibrele tautomere 88
4.5.1. Deplasarea echilibrului ceto-enolic 91 ◇4.5.2. Deplasarea altor echilibre tautomere 93

Bibliografie 97

5. INFLUENȚA SOLVENȚILOR ÎN REACȚIILE DE SINTEZĂ ALE COMPUȘILOR ORGANICI. DETERMINAREA CONFORMAȚIEI MOLECULELOR 99

5.1. Schimbarea mecanismului de reacție 99

5.2. Stereochimia reacțiilor 103
5.2.1. Stereochimia reacțiilor de substituție 103 ◇5.2.2. Stereochimia reacțiilor de adiție electrofilă la dubla legătură 107 ◇5.2.3. Influența solvenților asupra conformației moleculelor 109 ◇5.2.3.1. Conformația unor anioni de enolat 109 ◇5.2.3.2. Conformația unor cicluri hexaatomice 112 ◇5.2.3.3. Conformația de α-helix a proteinelor 116 ◇5.2.3.4. Conformația de dublă spirală a acizilor dezoxiribonucleici (ADN) 117 ◇5.2.4. Diferențierea enantiomerilor în reacțiile chimice 120 ◇5.2.4.1. Sinteze cu reactanți chirali 120 ◇5.2.4.2. Diferențierea enantiomerilor cu catalizatori optic activi sau cu enzime 121 ◇5.2.4.3. Diferențierea enantiomerilor sub acțiunea solvenților 122
5.3. Rolul solvenților în reactivitatea anionilor ambidenți 122
5.3.1. Influența efectului steric 125 ◇5.3.2. Rolul solvenților aprotici 125 ◇5.3.3. Rolul solvenților protici 128 ◇5.3.4. Influența dimensiunii și naturii cationului asociat 129

Bibliografie 132

6. INFLUENȚA SOLVENȚILOR ASUPRA VITEZEI REACȚIILOR CHIMICE ÎN SOLUȚII LICHIDE ȘI ÎNGHEȚATE 135

6.1. Teoria lui Hughes și Ingold despre influența solvenților în cinetica reacțiilor chimice 135

6.2. Proprietățile solvenților care influențează viteza reacțiilor chimice 137
6.2.1. Rolul constantei dielectrice a solventului 138 ◇6.2.2. Rolul polarității și polarizabilității solventului 141 ◇6.2.3. Rolul structurii moleculelor solventului 143 ◇6.2.4. Rolul presiunii interne a solventului 145 ◇6.2.5. Rolul viscozității solventului în reacțiile radicalice. Efectul de cușcă 145
6.3. Efectul solvatării specifice și nespecifice în cinetica reacțiilor chimice 146

6.3.1. Încetinirea reacțiilor SN2 prin solvatarea specifică a anionilor 146 ◇6.3.2. Accelerarea reacțiilor SN2 prin solvatarea specifică a cationilor 149 ◇6.3.3. Accelerarea reacțiilor SN1 în solvenți protici 151 ◇6.3.4. Accelerarea reacțiilor SE1 ale compușilor alifatici în solvenți aproticidi polari 152 ◇6.3.5. Influența solvenților în reacțiile radicalice 153 ◇6.3.5.1. Solvatarea nespecifică a radicalilor 153 ◇6.3.5.2. Solvatarea specifică a radicalilor 153

6.4. Cinetica reacțiilor în soluții înghețate 154

Bibliografie 157

7. **INFLUENȚA SOLVENȚILOR ÎN REACȚIILE DE TITRARE** 160

7.1. Rolul solvenților în procesul de nivelare și de diferențiere a tăriei electroliților . . 162

7.1.1. Corelarea valorilor $_IK$ de disociere a electroliților în doi solvenți diferiți 163
7.2. Criterii de alegere a solvenților neapoși ca medii de titrare 164
7.3. Titrarea acizilor în solvenți neapoși 166
7.4. Titrarea bazelor în solvenți neapoși 170
7.5. Titrarea sărurilor în solvenți neapoși 172

Bibliografie 174

8. **ROLUL SOLVENȚILOR ÎN CROMATOGRAFIE. DEPLASAREA, NIVELAREA ȘI DIFERENȚIEREA VALORILOR R_f** 179

8.1. Adsorbția de echilibru a substanțelor pe faza staționară și cea mobilă. Valoarea R_f 179
8.2. Factorii care determină deplasarea valorilor R_f 180
8.3. Mecanismul de adsorbție a substanțelor pe faza staționară și pe faza mobilă 183
8.3.1. Adsorbția prin forțe de dispersie 183 ◇8.3.2. Adsorbția prin interacțiuni de tip dipolar și multipolar 184 ◇8.3.3. Adsorbția prin legături de hidrogen 185 ◇8.3.4. Adsorbția acizilor și bazelor prin ionizare 186 ◇8.3.5. Adsorbția prin formare de complecși π 186 ◇8.3.6. Adsorbția prin formare de complecși de tip donor-acceptor 187

8.4. Clasificarea solvenților în serii eluotrope 188
8.5. Alegerea solvenților pentru separarea cromatografică a substanțelor 190
8.5.1. O metodă practică de diferențiere a valorilor R_f în separarea cromatografică a substanțelor. Rolul solvenților activanți și dezactivanți 193

Bibliografie 197

Index alfabetic 199

Contents 201

Содержание 205

PRESCURTĂRI UZUALE ALE DENUMIRILOR UNOR SOLVENȚI

AA — anhidridă acetică
AN — acetonitril
BN — benzonitril
DMA — dimetilacetamidă
DMF — dimetilformamidă
DMSO — dimetilsulfoxid
HMPA — hexametilfosforamidă
HMPT — hexametilfosfortriamidă
NB — nitrobenzen
NM — nitrometan
Pi — piridină
TBP — tributilfosfat
THF — tetrahidrofuran
THP — tetrahidropiran
TMP — trimetilfosfat
TMS — tetrametilensulfonă

1. CLASIFICAREA SOLVENȚILOR

Nu există o clasificare unică a solvenților. În mod obișnuit numărul mare de solvenți anorganici și organici se clasifică ținînd seama de natura lor, de proprietățile fizico-chimice și de utilizarea lor practică. Așa de exemplu, după criteriul folosirii lor în practica de laborator sau în industrie, se cunosc solvenți de recristalizare, cromatografie, extracție, spectroscopie etc. După proprietățile chimice solvenții se clasifică în solvenți acizi sau bazici, protici sau aprotici, donori sau acceptori de electroni, de nivelare sau de diferențiere a tăriei electroliților etc.

1.1. Clasificarea solvenților după capacitatea donoare sau acceptoare de protoni

După proprietățile de a dona sau accepta protoni solvenții se împart în următoarele patru clase: solvenți acizi sau protogeni, solvenți bazici sau protofili, solvenți amfoteri sau amfiprotici și solvenți aprotici.

1.1.1. Solvenți acizi sau protogeni

Această grupă de solvenți reprezintă compușii chimici cu proprietăți acide accentuate, putînd transfera protoni altor substanțe.

Solvenții acizi sau protogeni prezintă o afinitate mai mică față de protoni în raport cu apa, alcoolii, aminele, amoniacul și alte substanțe. Solvenții protogeni sînt, de exemplu, acizii halogenați (HCl, HBr, HI), acizii oxigenați (CH_3COOH, HCOOH, H_2SO_4, HNO_3, $ClSO_3H$, FSO_3H, $H_2S_2O_7$, H_3PO_4, $CH_2ClCOOH$, CCl_3COOH), fenolii și alte substanțe.

Un solvent protogen poate funcționa ca un acid sau ca o bază în funcție de tendința partenerului de reacție de a fixa sau ceda protoni. Așa de exemplu, acidul acetic funcționează ca un acid în reacția cu apa și ca o bază în reacția cu acidul sulfuric:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$CH_3COOH + H_2SO_4 \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + HSO_4^-$$

Noțiunea de solvent protogen are sens numai în raport cu un partener care acceptă protonul cedat. În general un solvent protogen este mai acid decît apa.

În soluție apoasă diferiți acizi prezintă o tărie diferită. Așa de exemplu, HI, HBr și HCl ionizează practic total cu formarea ionului H_3O^+ și sînt considerați acizi tari; din grupa acizilor slabi fac parte HF ($pK_a = 3{,}18$), CH_3COOH ($pK_a = 4{,}75$) sau HNO_2 ($pK_a = 3{,}4$), care ionizează într-o proporție de circa 1%; foarte slabi sînt acizii metaboric ($pK_a = 9{,}12$), carbonic ($pK'_a = 6{,}35$, $pK''_a = 10{,}33$) și fenolul ($pK_a = 10$), care ionizează într-o proporție mai mică de 1%.

1.1.2. Solvenți bazici sau protofili

Această grupă de solvenți reacționează ușor cu acizii, acceptînd protoni. În grupa solvenților bazici se încadrează NH_3, N_2H_4, NH_2OH, $CH_3(CH_2)_3NH_2$, $H_2NCH_2CH_2NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$, C_5H_5N, $HCONH_2$, $HCONHCH_3$, CH_3CONH_2 și alte substanțe.

Unii solvenți bazici pot funcționa și ca acizi, cedînd protoni unor substanțe puternic bazice; astfel de exemple se pot vedea în reacția acetamidei cu amoniacul lichid sau în reacția etilendiaminei cu anionul de amidură:

$$CH_3CONH_2 + NH_3 \rightleftharpoons CH_3CONH^- + NH_4^+$$

$$H_2NCH_2CH_2NH_2 + NH_2^- \overset{(NH_3)}{\rightleftharpoons} H_2NCH_2CH_2NH^- + NH_3$$

Solventul bazic sau protofil se caracterizează printr-o afinitate mai mare față de protoni în raport cu partenerul său de reacție.

1.1.3. Solvenți amfoteri sau amfiprotici

Această grupă de solvenți, formată în special din compuși ce conțin grupări hidroxilice, manifestă ca și apa un caracter slab acid sau slab bazic. Solvenții amfoteri sînt acizi mai slabi decît solvenții protogeni și baze mai slabe decît solvenții protofili, avînd astfel un caracter intermediar între cele două grupe de solvenți. Solvenții amfiprotici reacționează ca baze cu acizii și ca acizi față de baze. Noțiunea de solvent amfoter sau amfiprotic este relativă, deoarece caracterul amfoter se întîlnește frecvent la acizi și la baze. În acest sens se poate menționa că acidul sulfuric reacționează ca acid cu acidul acetic și ca bază cu acidul pirosulfuric, iar amoniacul lichid, care este o bază puternică, reacționează ca acid cu hidrurile metalelor alcaline:

$$H_2SO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons HSO_4^- + CH_3COOH_2^+$$

$$H_2SO_4 + H_2S_2O_7 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$$

$$KH + NH_3 \rightarrow KNH_2 + H_2$$

La solvenții amfiprotici sau amfoteri este cunoscut fenomenul de autoionizare sau autoprotoliză care constă în reacția între două molecule de solvent, din care una funcționează ca acid, iar alta ca bază:

$$2HM \rightleftharpoons H_2M^+ + M^-$$

Această reacție este caracterizată printr-o constantă de autoprotoliză, K_s, care se poate scrie :

$$K_s = [H_2M^+]\,[M^-] \qquad (1.1)$$

Exponentul constantei de autoprotoliză, $pK_s = -\log K_s$, prezintă o importanță deosebită pentru chimia analitică, deoarece determină întinderea scării de aciditate a solventului corespunzător (vezi cap. 7).

În tabela 1.1 [1] sînt prezentate valorile pK_s ale unor solvenți neapoși. Solvenții care au valori pK_s foarte mari nu conțin atomi de hidrogen capabili de ionizare.

Tabela 1.1. Constantele de autoprotoliză ale unor solvenți neapoși [1]

Solvenți	pK_s	Solvenți	pK_s
Amoniac	32,52	Formamidă	17,00
Acetonitril	26,50	Propilenglicol	16,76
Hidrazină	24,70	Alcool metilic	16,70
Alcool izopropilic	20,84	Etilenglicol	15,60
Acetonă 9%	20,30	Anhidridă acetică	14,50
Alcool propilic	19,33	Apă	14,00
Etilcelosolv	19,00	*m*-Crezol	13,52
Alcool etilic	18,95	Acid acetic	12,60
Dimetilformamidă	18,00	Acid formic	6,30
Dioxan 70%	17,86	Monoetanolamină	5,14
Dimetilsulfoxid	17,30	Acid sulfuric	3,62

Este important de menționat că valorile pK_s găsite de diverși autori sînt uneori neconcordante. Astfel de diferențe pot fi explicate prin erorile care se pot introduce în unele metode de determinare datorită unor condiții experimentale imperfecte [2].

1.1.4. Solvenți aprotici

Spre deosebire de solvenții protogeni, protolili și amfiprotici, solvenții aprotici nu manifestă proprietăți acceptoare sau donoare de protoni vizibile, nefiind electroliți.

Solvenții aprotici sînt lichide care în compratie cu apa au constante dielectrice mici și valori ale momentului de dipol mici sau nule. În mulți solvenți aprotici se solvă bine unii compuși anorganici și organici. În acești solvenți cu constante dielectrice mici sînt favorizate procesele de asociere cu formare de perechi de ioni și a unor produși de asociere moleculari.

Principalii solvenți aprotici sînt benzenul și omologii lui, cloroformul, tetraclorura de carbon, sulfura de carbon, n-hexanul, ciclohexanul, clorbenzenul și alți compuși. Împărțirea solvenților în protogeni și aprotici este relativă. Într-adevăr, benzenul, care este un solvent aprotic tipic, în unii solvenți puternic protogeni se comportă ca o bază, iar în solvenți cu caracter puternic protofil, ca un acid.

Acizii care sînt tari în mediu apos devin slabi în solvenți aprotici și acest tapt prezintă o importanță deosebită pentru chimia analitică (vezi cap. 7).

1.2. Clasificarea solvenților după capacitatea donoare sau acceptoare de electroni

1.2.1. Solvenți coordinanți și necoordinanți

După capacitatea lor de a forma legături coordinative toți solvenții se împart în două grupe: coordinanți și necoordinanți [3, 4].

Solvenții care pot forma legături coordinative cu acceptorii de perechi de electroni se numesc solvenți donori. Dimpotrivă, solvenții care formează legături coordinative cu donorii de perechi de electroni poartă numele de solvenți acceptori [5, 6].

Solvenții donori solvatează preferențial cationii, în timp ce solvenții acceptori solvatează anionii și moleculele donoare de perechi de electroni.

Fiecare din aceste grupe de solvenți se împart în solvenți cu protoni mobili sau solvenți cu punți de hidrogen și solvenți fără protoni mobili, care nu pot forma asemenea punți.

Un solvent donor, D, reacționează cu molecule sau cationi care sînt acceptori de perechi de electroni:

$$Kt^{2+} + mD \rightarrow [KtD_m]^{2+}$$

Cationii metalelor, avînd caracter acid, coordinează moleculele solventului donor cu formare de solvați.

Un solvent acceptor, A, coordinează anioni și molecule donoare de perechi de electroni:

$$KtAn + mA \rightarrow Kt^{+} + [AnA_m]^{-}$$

În general, solvatarea anionilor de către solvenții acceptori este mai puțin intensă decît solvatarea cationilor de către solvenții donori.

Clasificarea solvenților după capacitatea de coordinare prezintă o importanță deosebită, dar nu este perfectă, deoarece caracterul donor sau acceptor al solventului depinde de natura partenerului și de unii factori sterici.

1.2.1.1. *Scara numerelor donoare și acceptoare ale solvenților după Gutmann.* Capacitatea donoare relativă a solvenților poate fi apreciată numai în raport cu un anumit acceptor standard. Intensitatea interacțiunii donorilor cu acceptorul standard poate fi măsurată, dacă valorile ΔH și ΔG ale reacțiilor corespunzătoare în solvenți inerți se determină ușor. Pentru a compara capacitatea donoare relativă a solvenților, numită și donicitate, Gutmann [7] a folosit ca acceptor de referință pentaclorura de stibiu, care formează cu unii donori, D, aducți de forma $D \cdot SbCl_5$ prin acceptarea unei perechi de electroni:

$$D + SbCl_5 \rightleftharpoons D \cdot SbCl_5 \quad -\Delta H_{D \cdot SbCl_5} \qquad (1.2)$$

Studiul reacției pentaclorurii de stibiu cu o serie de donori neutri în mediu inert de 1,2-dicloretan a dus la concluzia că logaritmul constantei de echilibru a reacției (1.2), $\log K_{D \cdot SbCl_5}$, variază liniar cu valoarea $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$, așa cum se observă în figura 1.1. Variația entropiei este practic constantă în aceste reacții și de aceea pentru aprecierea donicității solvenților pot fi folosite valorile ΔH în loc de ΔG.

Valoarea $\Delta H_{D\cdot SbCl_5}$, luată cu semn negativ, a fost numită număr donor, DN_{SbCl_5} (*DN = donor number*), intensitate donoare sau donicitate, *Dn* [8—12].

$$DN = -\Delta H_{D\cdot SbCl_5} \qquad (1.3)$$

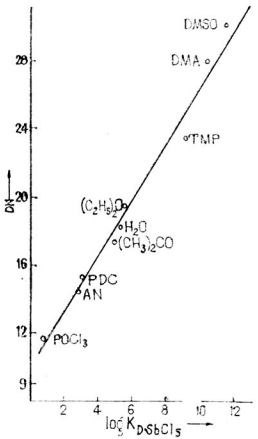


Fig. 1.1. — Relația între donicitatea (*DN*) și log $K_{D\cdot SbCl_5}$ pentru unii donori.

Numărul donor măsoară în acest mod nucleofilicitatea sau tăria bazei Lewis. Donicitatea reprezintă suma tuturor interacțiunilor donorului cu $SbCl_5$.

În tabela 1.2 [13] este prezentată în ordine crescătoare scara numerelor donoare, DN, pentru unii solvenți studiați. În această scară 1,2-dicloretanul are donicitatea zero, adică apare inert față de $SbCl_5$.

Donicitatea nu poate fi considerată ca o proprietate care se datorește exclusiv donorului; în realitate această mărime nu poate fi determinată riguros cantitativ, deoarece legătura de coordinare care se formează depinde de asemenea și de proprietățile acceptorului. Din această cauză

Tabela 1.2. Numerele donoare, *DN*, ale solvenților [13]

Solvent	*DN*
1,2-Dicloretan	—
Benzen	0,1
SO_2Cl_2	0,1
$SOCl_2$	0,4
CH_3COCl	0,7
Carbonat de tetracloretilenă (TCEC)	0,8
C_6H_5COF	2,3
C_6H_5COCl	2,3
Nitrometan (NM)	2,7
Carbonat de dicloretilenă (DCE)	3,2
Nitrobenzen	4,4
$(CH_3CO)_2O$	10,5
$POCl_3$	11,7
C_6H_5CN	11,9
$SeOCl_2$	12,2
CH_3CN (AN)	14,1
Sulfolan	14,8
Dioxan	14,8
PDC	15,1
$C_6H_5CH_2CN$	15,1
Etilensulfit (ES)	15,3
i-Butironitril	15,4
C_3H_7CN	16,1
Carbonat de etilenă	16,4
$C_6H_5POF_2$	16,4
CH_3COOCH_3	16,5
n-Butironitril	16,6
Acetonă	17,0
$CH_3COOC_2H_5$	17,1
Apă (gaz)	18,0
$C_6H_5POCl_2$	18,5
$(C_2H_5)_2O$	19,2
Tetrahidrofuran (THF)	20,0
$(C_6H_5)_2POCl$	22,4
Trimetilfosfat (TMP)	23,0
Tributilfosfat (TBP)	23,7
Dimetoxietan	24,0
Dimetilformamidă (DMF)	26,6
N-Metil-ε-caprolactamă (NMC)	27,1
N-Metil-2-pirolidonă (NMP)	27,3
DMA	27,8
DMSO	29,8
Dietilformamidă	30,9
Dietilacetamidă	32,2
Apă (lichid)	33,0
Piridină	33,1
HMPA	38,8
Hidrazină	44,0
Etilendiamină	55,0
Etilamină	55,5
t-Butilamină	57,0
Amoniac	59,0
Trietilamină	61,0

Tabela 1.3. Numerele acceptoare, *AN*, ale solvenților [13]

Solvent	*AN*
Hexan	0
Dietileter	3,9
Tetrahidrofuran (THF)	8,0
Benzen	8,2
CCl_4	8,6
Diglimă	10,2
HMPT	10,6
Dioxan	10,8
Acetonă	12,5
N-Metilpirolidonă (NMP)	13,3
DMA	13,6
Piridină	14,2
Nitrobenzen (NB)	14,8
Benzonitril (BN)	15,5
DMF	16,0
Carbonat de dicloretilenă (DCE)	16,7
PDC	18,3
CH_3CN (AN)	19,3
DMSO	19,3
CH_2Cl_2	20,4
Nitrometan (NM)	20,5
$CHCl_3$	23,1
i-Propanol	33,5
Alcool etilic	37,1
Formamidă	39,8
Alcool metilic	41,3
Acid acetic	52,9
Apă	54,8
$SbCl_5$ în dicloretan	100,0
CF_3COOH	105,3
CH_3SO_3H	126,1
CF_3SO_3H	129,1

donicitatea este considerată ca o valoare semicantitativă, întocmai ca și electronegativitatea care este totuși utilă.

Tot atît de importantă este și caracterizarea solvenților după proprietățile lor acceptoare. Într-adevăr, în raport cu un anumit donor standard cu donicitate ridicată, unii solvenți se comportă ca acceptori. Ținînd seama de valorile deplasărilor chimice din spectrele RMN ale nucleului ^{31}P din trietilfosfinoxid în diferiți solvenți, Gutmann [14] a construit o scară a numerelor acceptoare, *AN* (*AN* = *acceptor number*) care este dată în tabela 1.3.

$$Et_3P{=}\overset{\frown}{O} \rightarrow \text{Solvent}$$

Într-adevăr, trietilfosfinoxidul este o bază foarte puternică (*DN* = = 40). Bazicitatea ridicată împreună cu caracterul parțial de dublă legătură al legăturii P—O asigură o sensibilitate mare a rezonanței fosforului la schimbarea solventului.

Pentru a defini scara numerelor acceptoare ale solvenților în raport cu trietilfosfinoxidul ca donor, Gutmann a folosit ca acceptor de referință tot pentaclorura de stibiu. În acest scop deplasările chimice δ înregistrate pentru nucleul ^{31}P în diferiți solvenți, au fost raportate la deplasarea chimică a aductului $Et_3P{=}O \rightarrow SbCl_5$ (dizolvat în 1,2-dicloretan), care corespunde arbitrar numărului acceptor 100.

Importanța numerelor donoare și acceptoare. Introducerea numerelor donoare și acceptoare în chimia solvenților prezintă consecințe nebănuite pentru înțelegerea și interpretarea unor fenomene care se petrec în soluție.

Așa de exemplu, s-a constatat că donicitatea diferită a solvenților determină o deplasare a potențialelor de semiundă, $E_{1/2}$, în procesul de reducere polarografică a cationilor [15—17] și moleculelor neutre. Un cation se reduce mai greu cînd este solvatat, deoarece în acest caz el necesită o energie suplimentară pentru destrămarea stratului de solvatare. O donicitate crescîndă a solvenților deplasează potențialele de semiundă, $E_{1/2}$, spre valori mai negative, așa cum se observă în figura 1.2. Relațiile între donicitatea solventului și potențialele de semiundă nu sînt în general liniare, deoarece donicitatea este o măsură a entalpiei, ΔH, în timp ce potențialul de semiundă, $E_{1/2}$, este o măsură a entalpiei libere, ΔG.

S-a constatat de asemenea că logaritmul constantei de viteză în reacția de substituție a unui ligand cu o moleculă de solvent, S, adică într-o reacție de tipul:

$$S_5MX + S = MS_6 + X$$

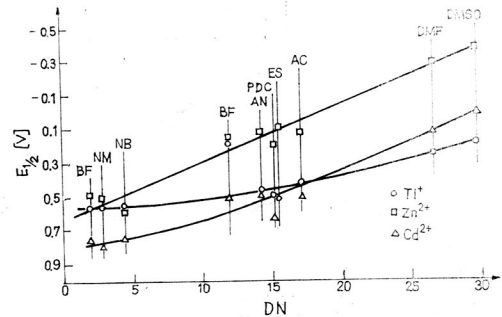


Fig. 1.2. — Relația între potențialele polarografice de semiundă pentru cationii Zn^{2+}, Cd^{2+} și Tl^+ în diferiți solvenți și donicitatea solventului.

variază liniar cu donicitatea solventului (fig. 1.3) [18—20].

Donicitatea solventului joacă un rol hotărîtor și în reacțiile de sinteză a combinațiilor complexe (vezi cap. 3).

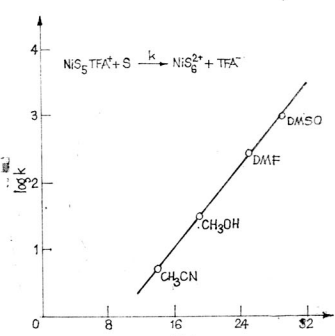
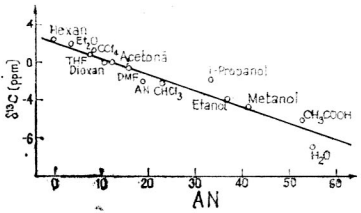


Fig. 1.3. — Relația între vitezele d esubstituție a trifluoracetatului (TFA) din $[S_5NiTFA]^{2+}$ în diferiți solvenți și donicitatea solventului.

Și gradul de ionizare a legăturii covalente crește de asemenea cu donicitatea solventului [21, 22]. Într-adevăr, CoI_2, nu ionizează în nitrometan ($DN = 2{,}7$), dar ionizează total în DMSO ($DN = 29{,}8$).

Fig. 1.4. — Relația între numerele acceptoare și deplasarea chimică RMN pentru $^{13}C{=}O$ din acetonă.



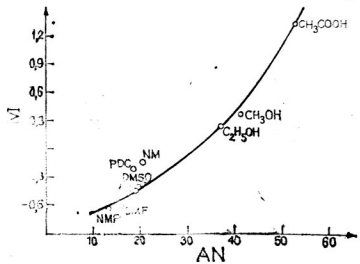


Fig. 1.5. — Relația între numerele acceptoare și potențialele de semiundă în cazul reducerii polarografice a sării $[Bu_4N]_3[Fe(CN)_6]$.

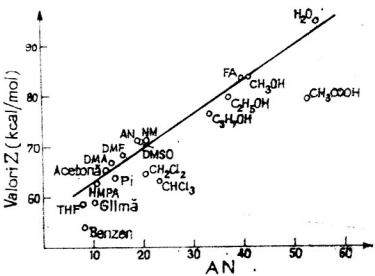


Fig. 1.6. — Relația între numerele acceptoare și valorile Z ale lui Kosower.

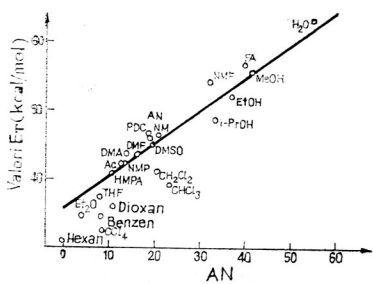


Fig. 1.7. — Relația între numerele acceptoare și valorile E_T ale lui Dimroth și Reichardt.

Numerele acceptoare ale solvenților se corelează de asemenea cu o serie de parametri. Așa de exemplu, deplasarea chimică a nucleului ^{13}C din gruparea carbonilică a acetonei scade liniar odată cu creșterea numărului acceptor al solventului [14], așa cum se observă în figura 1.4. Acest fenomen indică o dezecranare a nucleului ^{13}C prin polarizarea diferită a grupării carbonilice de către solventul acceptor.

$$\rangle C=\overset{\frown}{O} \rightarrow \text{Acceptor}$$

În figura 1.5 este prezentată corelația între numerele acceptoare ale solvenților și potențialele de semiundă în cazul reducerii polarografice a cationului complex de hexacianoferat (III) [23]. Se observă că potențialul de semiundă se deplasează spre valori mai pozitive odată cu creșterea numărului acceptor al solventului. Tendința mai accentuată de reducere a unui ion complex într-un solvent cu număr acceptor mai mare este explicabilă, deoarece într-un asemenea solvent are loc o scădere a densității electronice la nivelul atomului central, care manifestă, în aceste condiții, o afinitate mai mare față de electroni.

Deosebit de semnificativ este și faptul că valorile Z ale lui Kosower și E_T ale lui Dimroth și Reichardt (vezi cap. 2), care sînt o măsură a polarității solvenților, se corelează liniar cu numerele acceptoare (fig. 1.6 și 1.7) [14].

1.2.2. Solvenți aprotici dipolari

În ultimii ani se acordă o atenție tot mai mare solvenților aprotici dipolari care sînt solvenți coordinanți, dar se caracterizează printr-o serie de particularități specifice.

Solvenții aprotici dipolari au constante dielectrice și momente de dipol mai mari ($\varepsilon > 15$, $\mu > 2D$) decît solvenții aprotici menționați anterior. Din seria solvenților aprotici dipolari fac parte acetona, metiletilcetona, nitrometanul, nitrobenzenul, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, hexametilfosfortriamida, N-metilpirolidona-2, carbonatul de propilen, acetonitrilul, propionitrilul, benzonitrilul, dimetilsulfoxidul, tetrametilensulfona (sulfolanul) și alți compuși.

Solvenții aprotici dipolari nu conțin atomi de hidrogen care au tendința de ionizare sau de formare a unor legături de hidrogen. Dacă atomii de hidrogen sînt legați însă de atomi mai electronegativi, cum sînt oxigenul, sulful, azotul, halogenii, acești solvenți formează legături de hidrogen cu acceptorii de protoni și schimbă ușor hidrogenul cu deuteriu.

În solvenții aprotici dipolari reacțiile de substituție nucleofilă decurg cu viteză mult mai mare decît în solvenți protogeni (vezi cap. 6). Dimpotrivă, reacțiile de solvoliză și de ionizare decurg mai încet în solvenți aprotici dipolari decît în solvenți protogeni.

Solvenții aprotici dipolari sînt foarte polarizabili și de aceea interacțiunea lor cu ionii puternic polarizabili (I^-, SCN^-, ClO_4^-) este remarcabilă. Așa se explică faptul că anionii polarizabili (de exemplu picratul) se solvatează mai puternic în solvenți aprotici dipolari decît în solvenți protici.

Parker [24, 25] a arătat că solvenții aprotici dipolari constituie un mediu potrivit pentru desfășurarea multor reacții și a favorizat dezvoltarea ulterioară a studiilor privind mecanismele de reacție [26—29].

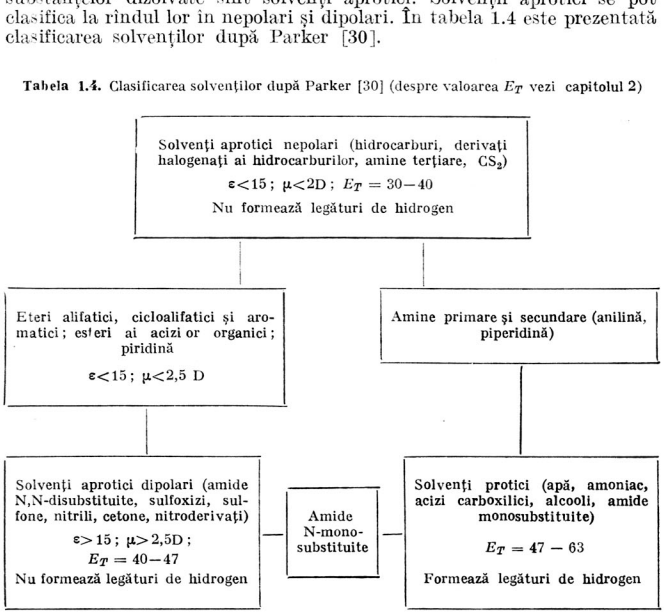
În chimia fizică solvenții aprotici dipolari se folosesc în domeniul cineticii, catalizei, electrochimiei și termodinamicii proceselor ionice în solvenți neapoși; în chimia organică astfel de solvenți se folosesc pentru studierea mecanismelor de reacție și pentru accelerarea unor reacții foarte lente, a căror viteză poate crește uneori de milioane de ori; în chimia analitică solvenții aprotici dipolari se folosesc ca medii de titrare, în titrarea diferențiată a amestecurilor de electroliți sau în procesul de extracție.

1.3. Clasificarea solvenților după Parker

Ținînd seama de interacțiunea specifică a solvenților cu anionii și cationii, Parker [30] clasifică solvenții în protici și aprotici. Solvenții protici solvatează anionii și unele baze Lewis prin legături de hidrogen. După clasificarea lui Parker sînt considerați protici numai solvenții care pot forma cu anionii legături de hidrogen puternice, iar solvenții ce conțin în moleculă hidrogen mai puțin activat, ca acetonitrilul sau nitrobenzenul, sînt considerați aprotici.

Toți solvenții care nu formează legături de hidrogen cu moleculele substanțelor dizolvate sînt solvenți aprotici. Solvenții aprotici se pot clasifica la rîndul lor în nepolari și dipolari. În tabela 1.4 este prezentată clasificarea solvenților după Parker [30].

Tabela 1.4. Clasificarea solvenților după Parker [30] (despre valoarea E_T vezi **capitolul 2**)



Cu excepția acidului acetic, solvenții protici au în general o constantă dielectrică, ε, mai mare decît 15. În afară de apă și amoniac sînt considerați solvenți protici alcoolii, acizii organici și amidele substituite.

Solvenții aprotici nepolari au constantele dielectrice și momentele de dipol relativ mici ($\varepsilon<15$, $\mu = 0-2$ D). Ei interacționează cu substanța dizolvată prin forțe nespecifice de orientare, de inducție și de dispersie. În grupa acestor solvenți se încadrează hidrocarburile alifatice și aromatice, derivații halogenați ai hidrocarburilor, aminele terțiare și sulfura de carbon.

Solvenții aprotici dipolari au de obicei constante dielectrice și momente de dipol mari ($\varepsilon>15$, $\mu>2{,}5$). Cei mai importanți solvenți din această grupă sînt acetona, nitrometanul, acetonitrilul, nitrobenzenul, dioxidul de sulf, carbonatul de propilen, N-metilpirolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfoxidul, tetrametilensulfona și hexametilfosfortriamida.

Clasificarea lui Parker nu este netă. Într-adevăr, există o serie de solvenți ca eterul, esterii acizilor carboxilici, aminele primare și secundare sau amidele N-monosubstituite care nu se încadrează corespunzător în una din cele trei grupe de solvenți menționate (vezi tab. 1.4). În afară de aceasta, valoarea 15 pentru constanta dielectrică, aleasă ca limită între solvenții aprotici nepolari și dipolari trebuie considerată arbitrară. Această clasificare are însă meritul de a sublinia rolul important pe care-l joacă solvenții aprotici dipolari în procesul de solvatare a anionilor și cationilor.

1.4. Clasificarea solvenților după capacitatea lor de diferențiere sau de nivelare a tăriei electroliților

Solvenții se clasifică și după capacitatea lor de a influența tăria electroliților. Așa de exemplu, în soluții apoase acizii tari ($HClO_4$, HCl, HBr, HI, HNO_3 etc.) sînt practic complet ionizați după reacția:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad (1.4)$$

În soluție apoasă nu poate exista nici un acid mai tare decît ionul de hidroxoniu, H_3O^+, deoarece astfel de acizi reacționează puternic cu apa care are o afinitate pentru proton de 773 kJ/mol. În cazul acizilor tari apa produce o nivelare a tăriei lor, așa cum se indică în figura 1.8.

Din reacția (1.4) rezultă că o creștere a bazicității solventului conduce la creșterea numărului de acizi a căror tărie se nivelează în apă. Așa se exemplu, amoniacul lichid care este mai protofil decît apa, avînd o afinitate pentru proton de 890 kJ/mol, nivelează nu numai acizii tari, dar și pe cei slabi.

În mod similar acidul acetic, care este un solvent protogen, nivelează tăria majorității bazelor.

În mediu apos nu poate exista o bază mai puternică decît anionul hidroxil, OH^-, deoarece bazele mai puternice reacționează practic complet cu apa după reacția:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad (1.5)$$

unde A^- reprezintă un anion bazic. Într-adevăr, anionii de metoxid și de amidură, stabili în alcool respectiv în amoniac lichid, reacționează cu apa care funcționează ca acid și nivelează tăria acestor două baze :

$$CH_3O^- + H_2O \rightarrow CH_3OH + OH^-$$

$$NH_2^- + H_2O \rightarrow NH_3 + OH^-$$

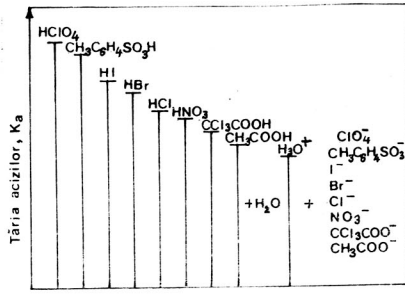


Fig. 1.8. — Nivelarea de către apă a aciditătii acizilor tari.

În figura 1.9 este prezentată nivelarea tăriei unor baze sub acțiunea apei.

O serie de acizi și baze care au o tărie egală într-un anumit solvent pot avea tării diferite în alți solvenți. Așa de exemplu, HNO_3, HCl, H_2SO_4, HBr și $HClO_4$, care în apă sînt practic complet ionizați, în acid acetic, care este mai puțin protofil ca apa, prezintă tării diferite. Aceasta

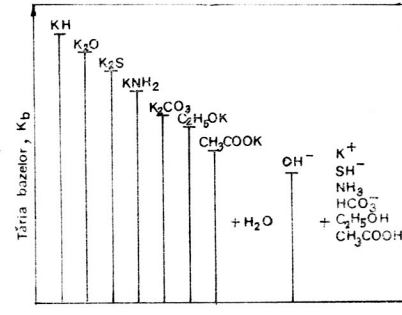


Fig. 1.9. — Nivelarea de către apă a bazicității bazelor tari.

rezultă din valorile conductibilităților relative ale acizilor respectivi, prezentate mai jos sub formulele corespunzătoare [31] :

HNO_3	HCl	H_2SO_4	HBr	$HClO_4$
1	9	30	160	400

Electroliții care se comportă în apă ca acizi sau baze tari prezintă o tărie net diferențiată în solvenți aprotici dipolari. Solvenții în care are loc diferențierea tăriei acizilor, bazelor și sărurilor poartă numele de solvenți de diferențiere [2].

Diferențierea tăriei electroliților în solvenți diferiți este uneori foarte pronunțată. Așa de exemplu, în apă acidul salicilic are valoarea pK_a egală cu 2,97, iar acidul picric are valoarea pK_a egală cu 0,8. Diferența $\Delta pK = 2{,}97 - 0{,}8 = 2{,}17$. În mod corespunzător, în acetonă, pentru cei doi acizi $\Delta pK = 9{,}53 - 3{,}17 = 6{,}36$. Se observă astfel că în comparație cu apa, acetona diferențiază mult mai bine aciditatea celor două substanțe.

Solvenții aprotici dipolari, cum sînt acetona, metiletilcetona, acetonitrilul, dimetilsulfoxidul, dimetilformamida etc., au o capacitate deosebită de a diferenția tăria electroliților. În tabela 1.5 sînt prezentate

Tabela 1.5. Valorile pK_1, pK_2 și ΔpK ale acizilor dicarboxilici în apă și în acetonitril(AN) [2, p. 106]

Acidul	pK_1		pK_2		ΔpK	
	AN	H_2O	AN	H_2O	AN	H_2O
Oxalic	14,5	1,2	27,7	4,2	13,2	3,0
Malonic	15,3	2,8	30,5	5,7	15,2	2,9
Succinic	17,6	4,2	29,0	5,6	11,4	1,4
Glutaric	19,2	4,3	28,0	5,4	8,8	1,1
Adipic	20,4	4,5	26,9	5,4	6,5	0,9
Azelainic	20,9	4,5	24,8	5,6	3,9	1,1
Fumaric	18,6	3,0	22,9	4,5	4,3	1,5
o-Ftalic	14,3	2,1	29,8	5,4	15,5	3,3

valorile pK_1, pK_2 și ΔpK ale unor acizi dicarboxilici în acetonitril și în apă [2, p. 106]. În această tabelă se observă că valoarea ΔpK diferențiază tăria celor două grupări carboxilice ale acizilor dicarboxilici care ionizează în apă și în acetonitril. Spre deosebire de apă, acetonitrilul diferențiază puternic aciditatea celor două grupări carboxilice și de aceea acest solvent se folosește ca mediu de reacție pentru titrarea diferențiată a acizilor organici [32, 33] (vezi cap. 7).

1.5. Clasificarea solvenților după capacitatea lor de a forma legături de hidrogen

Legătura de hidrogen este foarte răspîndită și influențează puternic proprietățile solvenților. Această legătură poate fi formată după unii autori nu numai de către atomii cu afinitate mare pentru electron (halogen, oxigen, azot) ci și de atomii cu afinitate mică pentru electron, cum sînt atomii gazelor inerte (argon, xenon) sau de molecule considerate inerte (CCl_4).

Ținînd seama de capacitatea solvenților de a forma legături de hidrogen, Izmailov [34] clasifică toți solvenții în următoarele 5 grupe:

În prima grupă se încadrează solvenții cu legături de hidrogen reticulate tridimensional care posedă constante dielectrice mari și momente

de dipol relativ mici (apa, acidul formic, glicolul, glicerina, aminoacizii și alți compuși asemănători care se amestecă bine unii cu alții). În grupa și doua se încadrează solvenții care formează rețele de legături de hidrogen bidimensionale; astfel de solvenți sînt alcoolii, fenolii și acizii carboxilici, cu excepția acidului formic. La grupa a treia aparțin solvenții care nu pot forma rețele de legături de hidrogen, bidimensionale și tridimensionale, dar sînt capabili să formele legături de hidrogen cu alți compuși care conțin protoni (amine, eteri, aldehide, cetone și alți compuși care conțin atomi de oxigen, azot, fluor). La grupa a patra aparțin solvenții care pot forma legături de hidrogen, dar nu posedă atomi capabili de a accepta protoni, cum sînt cloroformul, dicloretanul etc.; hidrogenul care intră în compoziția moleculei unor astfel de solvenți poate forma legături de hidrogen cu moleculele solvenților din grupele 1, 2 și 3. La grupa a cincea aparțin solvenții care nu pot forma legături de hidrogen.

Legătura de hidrogen reprezintă o interacțiune chimică slabă, dar joacă un rol în chimia analitică a soluțiilor neapoase, deoarece influențează tăria electroliților și alte proprietăți ale substanțelor [35]. Formarea legăturilor de hidrogen influențează puternic cinetica și mecanismul reacțiilor chimice (vezi cap. 6).

1.6. Clasificarea solvenților după constantele lor fizice

Solvenții pot fi caracterizați de asemenea și prin constantele lor fizice, cum sînt punctul de topire și de fierbere, indicele de volatilitate [36], viscozitatea, momentul de dipol, constanta dielectrică, indicele de refracție, polaritatea și absorbția caracteristică din spectrele de absorbție electronice, IR și RMN. Clasificarea solvenților în funcție de una sau mai multe constante fizice, enumerate mai sus, este utilă de asemenea pentru a forma grupe de solvenți cu anumite proprietăți, care sînt necesare la folosirea lor în diferite scopuri.

Așa de exemplu, după valoarea punctului de fierbere deosebim solvenți cu puncte de fierbere joase (p.f. <100°C, la 760 mm Hg), mijlocii (p.f. $= 100-150$°C) și înalte (p.f. >150°C).

După gradul de volatilitate, solvenții pot fi ușor volatili (indice de volatilitate <10), moderat volatili (indice de volatilitate $10-35$) și greu volatili (indice de volatilitate >35). Indicele de volatilitate, determinat în raport cu eterul, are la eter valoarea 1 la temperatura de 20°C și umiditatea relativă de 65 ± 5 % [36].

Volatilitatea unui solvent nu depinde de temperatura de fierbere, ci de căldura sa de vaporizare. Cu cît căldura molară de vaporizare este mai mică, cu atît solventul este mai volatil.

După gradul de viscozitate distingem solvenți cu viscozitate mică (viscozitatea dinamică $= 2$ centipoise la 20°C), mijlocie (2—10 cp) și mare (>10 cp) [36].

Caracterizarea unui solvent prin polaritatea sa nu este satisfăcătoare, deoarece noțiunea de polaritate nu este definită univoc. Într-adevăr, polaritatea unei substanțe este definită de unii autori prin valoarea momentului de dipol permanent al moleculei, în timp ce alți autori consideră că polaritatea este dinamică, adică depinde de natura solventului care solvatează molecula. După primul criteriu al polarității benzenul și *p*-diclorbenzenul, avînd $\mu = 0$, sînt substanțe nepolare; după cel de-al doilea

Tabela 1.6. Principalele constante fizice ale unor solvenți mai importanți prezentați în ordinea descrescătoare a polarității exprimată prin valoarea E_T [42] (pentru semnificația constantei E_T vezi capitolul 2)

Nr.	Solvent	P.t. °C	P.f.[a] °C	ε[b] la 25°	μ[c] Debye	n_D^{20}[d]	E_T[e] kJ/mol
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Apă	0,0	100,0	78,5	1,8	1,3330	263,7
2	Formamidă	2,5	210,0	109,5	3,4	1,4475	236,6
3	Etilenglicol	−13,0	198,0	37,7	2,0	1,4318	235,4
4	Metanol	−97,8	65,0	32,6	1,65	1,3285	232,0
5	N-Metilformamidă	−3,8	180,5	182,4	3,8f	1,4310g	226,1
6	Dietilenglicol	−10,5	245,0	29,4	2,3	1,4472	224,9
7	Trietilenglicol	−5,0	287,4		3,0	1,4568	223,6
8	Etilenglicolmonometileter	−85,1	124,5	15,9	2,1	1,4024	218,6
9	N-Metilacetamidă	29,7	202,4	175,7h	4,3	1,4277h	217,3
10	Etanol	−117,3	78,3	24,3	1,7	1,3611	217,0
11	Acid acetic	16,6	118,3	6,2	1−1,5	1,3721	214,0
12	Alcool benzilic	−15,3	205,3	13,1	1,7	1,5396	212,3
13	n-Propanol	−127,0	97,4	20,1	1,7	1,3853	212,0
14	n-Butanol	−89,8	117,5	17,1	1,7	1,3992	209,8
15	i-Propanol	−89,5	82,4	18,3	1,7	1,3771	203,1
16	i-Amilalcool	−117,2	132,0	14,7	1,7	1,4053	196,5
17	Carbonat de propilen	−48,8	241,7	65,1	5,0	1,4209	194,8
18	Nitrometan	−28,5	101,1	38,6	3,1	1,3935	193,5
19	Acetonitril	−43,8	81,6	37,5	3,5	1,3442	192,3
20	Dimetilsulfoxid	18,5	189,0	48,9	3,9	1,4783	188,1
21	Anilină	−6,0	184,4	7,0	1,55	1,5863	185,2
22	Tetrametilensulfonă	28,4	283,0	44,0	4,8	1,4817h	183,9
23	t-Butanol	25,8	82,5	12,2	1,7	1,3838	183,5
24	Dimetilformamidă	−61,0	153,0	36,7	3,8	1,4269g	183,1
25	Dimetilacetamidă	−20,0	165,5	37,8	3,8	1,4351g	182,7
26	Acetonă	−95,3	56,2	20,7	2,7	1,3588	176,4
27	1-Metil-2-pirolidonă	−16,0	204,0	33,0	4,1	1,4666g	176,4
28	Nitrobenzen	5,7	210,8	34,8	4,0	1,5525	175,5
29	Benzonitril	−13,0	190,7	25,2	3,9	1,5289	175,5
30	1,2-Dicloretan	−35,0	83,4	10,4	1,75	1,4448	175,1
31	Acetofenonă	19,7	201,8	17,4	2,9	1,5341	172,6
32	Metiletilcetonă	−83,4	79,5	18,5	2,7	1,3785	172,6
33	Clorură de metilen	−97,0	39,8	8,9	1,5	1,4246	171,8
34	Tetrametiluree	−1,2	176,5	23,1	3,4	1,4493g	177,4
35	Hexametilfosfortriamidă	7,2	235,0	29,6	5,5	1,4582	170,9
36	Ciclohexanonă	− 16,4	155,6	18,3	2,9	1,4522	170,5
37	Piridină	− 41,7	115,5	12,3	2,2	1,5092	168,0
38	Chinolină	− 15,6	237,1	9,0	2,2	1,6268	164,7
39	N,N,N′,N′-Tetrametilguanidină	− 78,0	159,5	11,5		1,4659g	164,3
40	Cloroform	− 63,5	61,2	4,7	1,1	1,4433g	163,4
41	Trietilenglicoldimeteleter		222,0	7,5		1,4233	162,6
42	Etilenglicoldimetileter	− 58,0	84,8	7,0		1,3796	159,7
43	Acetat de etil	− 83,6	77,1	6,0	1,85	1,3724	159,2
44	Fluorbenzen	− 40,0	85,0	5,4	1,5	1,4667	159,2
45	Iodbenzen	− 31,0	189,0	4,6	1,3	1,6197	158,4
46	Brombenzen	− 31,0	156,1	5,4	1,5	1,6598	156,7
47	Clorbenzen	− 45,0	132,0	5,6	1,55	1,5248	156,7

Tabela 1.6. (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
48	Dietilenglicoldietil-eter		189,0	5,7		1,4115	156,7
49	Tetrahidrofuran	— 65,0	65,4	7,4	1,7	1,4050	156,3
50	Anisol	— 37,4	153,8	4,3	1,2	1,5179	155,5
51	Fenetol	— 30,0	170,0	4,2	1,0	1,5076	152,1
52	1,4-Dioxan	11,8	101,4	2,2	0,4	1,4224	150,5
53	Piperidină	— 9,0	106,0	5,8	1,15	1,4534	148,4
54	Difenileter	26,9	259,0	3,7h	1,1	1,5763h	147,5h
55	Dietileter	—116,0	34,6	4,2	1,25	1,3526	144,6
56	Benzen	5,5	80,1	2,3	0,0	1,5011	144,2
57	Diizopropileter	— 85,9	69,0	3,9	1,3	1,3679	142,1
58	Toluen	— 95,0	110,6	2,4	0,4	1,4969	141,7
59	Di-n-butileter	— 98,0	142,0	3,1	1,2	1,3992	139,6
60	Trietilamină	—115,0	89,0	2,4	0,8	1,4003	139,2
61	Sulfură de carbon	—112,0	46,2	2,6	0,0	1,6255	136,2
62	Tetraclorură de carbon	— 22,9	76,7	2,2	0,0	1,4603	135,8
63	Ciclohexan	6,5	80,0	2,0	0,0	1,4263	130,4
64	n-Hexan	— 95,0	68,8	1,9	0,0	1,3749	129,1

[a]) La presiunea de 760 mm Hg; [b]) constanta dielectrică a lichidului pur; [c]) momente de dipol determinate în benzen la 20—30°C; [d]) Indici de refracție la frecvența liniei D a sodiului; [e]) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann și F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963); C. Reichardt și K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **11**, 1 (1968); [f]) determinări în 1,4-dioxan; [g]) valoarea la 25°C; [h]) valoarea la 30°C.

criteriu benzenul și *p*-diclorbenzenul au o anumită polaritate, deoarece forțele de dispersie sînt tot o consecință a unei polarități variabile, fluctuante.

În ultimul timp se obișnuiește frecvent ca polaritatea relativă a solvenților să fie exprimată prin parametrul de polaritate Z al lui Kosower [37, 38] sau prin parametrul E_T al lui Dimroth și Reichardt [39—41] (vezi cap. 2).

În tabela 1.6 sînt prezentate principalele constante fizice ale unor solvenți mai importanți [42].

BIBLIOGRAFIE

1. A. P. Kreșkov, L. N. Bikova și N. A. Kazarian, „Titrarea în mediu neapos", București, Edit. tehnică, 1969, p. 48, 52, 110.
2. A. P. Kreșkov, „Analiticeskaia himia nevodnih rastvorov", Moskva, Himia, 1982, p. 40.
3. T. Waddington (redactor), „Nevodnie rastvoriteli", Moskva, Himia, 1971.
4. D. W. Meek și R. S. Draga, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4322(1961).
5. V. Gutmann, „Himia koordinationnih soedinenii v nevodnih rastvorah", Moskva, Mir, 1971.
6. V. Gutmann, „Chemische Funktionslehre", Wien, New York, 1971.
7. V. Gutmann și E. Wychera, *Rev. Chim. Min.*, **3**, 941(1966).
8. V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions", Springer, Wien, 1968.
9. V. Gutmann, *Chimia*, **23**, 285(1969); *Chemie in unserer Zeit*, **4**, 90(1970).
10. V. Gutmann, *Rec. Chem. Progr.*, **30**, 169(1969).
11. V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 239(1967).
12. V. Gutmann și E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 257(1966).
13. V. Gutmann, *Elektrochim. Acta*, **21**, 661(1976).
14. U. Mayer, V. Gutmann și W. Gerger, *Mh. Chem.*, **106**, 1235(1975).
15. V. Gutmann și R. Schmid, *Mh. Chem.*, **100**, 2113(1969).

16. V. Gutmann, *Structure and Bonding*, **15**, 141(1973).
17. U. Mayer și V. Gutmann, *Structure and Bonding*, **12**, 113(1973).
18. V. Gutmann și R. Schmid, *Coord. Chem. Rev.*, **12**, 263(1974).
19. F. Dickert, H. Hoffmann și W. Jaeniche, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **74**, 500(1970).
20. F. Dickert și H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **75**, 1320(1971).
21. V. Gutmann, *Chem. Britain*, **7**, 102(1971).
22. V. Gutmann și U. Mayer, *Mh. Chem.*, **100**, 248(1969).
23. V. Gutmann, G. Gritzner și K. Danksagmüller, *Inorg. Chim. Acta*, **17**, 81(1976).
24. A. J. Parker, *Uspehi Him.*, **32**, 1270(1963).
25. A. J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1(1969).
26. S. Winstein și A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5937(1957).
27. C. K. Ingold, „Mehanizm reakții i stroenie organiceskih soedinenii" Moskva, Izdatinlit, 1959.
28. E. M. Arnett et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1541(1965).
29. E. Amis, „Vliianie rastvoritelia na skorost i mehanizm himiceskih reakții", Moskva, Mir, 1968.
30. A. J. Parker, *Quart. Reviews (London)*, **16**, 163(1962); *Uspehi Him.*, **32**, 1270(1963); *Advances Org. Chem.*, **5**, 1(1965); *Advances Phys. Org. Chem.*, **5**, 173(1967).
31. C. D. Nenițescu, „Chimie generală", Edit. didact. și pedagogică, București, 1972, p. 480.
32. H. K. Hall, Jr., *J. Phys. Chem.*, **60**, 63(1956).
33. O. Lorenz și C. R. Parks, *Anal. Chem.*, **34**, 394(1962).
34. N. A. Izmailov, „Elektrohimia rastvorov", Moskva, Himia, 1976.
35. N. D. Sokolov, *Uspehi Fiz. Nauk*, **57**, 205(1955).
36. „Lösungsmittel Hoechst", 4 Aufl., Farbwerke Hoechst, Frankfurt-Hoechst, 1966.
37. E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3253(1958); *J. Chim. Phys.*, **61**, 230(1964).
38. E. M. Kosower, „An Introduction to Physical Organic Chemistry", Willey, New York, London, Sydney, 1968, p. 293—333.
39. C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **77**, 30(1965).
40. C. Reichardt și K. Dimroth, *Fortsch. Chem. Forsch.*, **11**, 1(1968).
41. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann și F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1(1963); K. Dimroth, C. Reichardt și A. Schweig, *Liebigs Ann. Chem.*, **669**, 95(1963); K. Dimroth și C. Reichardt, *Z. Analyt. Chem.*, **215**, 344(1966).
42. C. Reichardt, „Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie", Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse, 1969, p. 162.

2. INFLUENȚA SOLVENȚILOR ASUPRA SPECTRELOR DE ABSORBȚIE

Procesul de solvatare a moleculelor dizolvate influențează spectrele de absorbție electronică, IR, RES și RMN. Această influență se manifestă prin deplasarea și variația intensității benzilor din spectru, iar uneori prin schimbarea formei benzilor.

Schimbările care apar în spectrele de absorbție ale substanțelor dizolvate sau ale solvenților joacă un rol imens atunci cînd se studiază deplasarea echilibrelor chimice [1], formarea complecșilor cu transfer de sarcină [2], formarea perechilor de ioni [3a, b, c, d] sau ionizarea legăturii covalente [4]; astfel de schimbări permit de asemenea determinarea bazicității [5] și polarității relative [6] a solvenților sau determinarea energiei [7] și numărului de solvatare [3d] a ionilor.

2.1. Deplasări în spectrele IR

Frecvența vibrației de valență, ν, a unei legături A—B depinde în primul rînd de constanta de forță, f, și de masa redusă, m, a atomilor A și B:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}} \tag{2.1}$$

Masa redusă, m, se exprimă prin relația:

$$m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.2}$$

în care m_1 și m_2 reprezintă masele corespunzătoare ale celor doi atomi.

Relația (2.1) sugerează că frecvența vibrației de valență poate varia, atunci cînd anumiți factori determină o variație a constantei de forță, f. Într-adevăr, experimental se constată că frecvența, intensitatea și forma spectrelor IR depind de asemenea de starea de agregare a substanței și de natura solventului. Așa de exemplu, frecvența de absorbție ν_{N-H} din pirol și $\nu_{C=O}$ din acetonă [8] în diferiți solvenți prezintă următoarele valori:

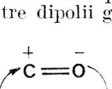
Solvent	Vapori	n-C_6H_{14}	CCl_4	CS_2	C_6H_6	CH_3COCH_3	C_5H_5N	CH_3OH	$C_6H_5NH_2$
$\nu_{N-H}(cm^{-1})^{a)}$	3530	3506	3500	3481	3458	3390	3219	—	—
$\nu_{C=O}(cm^{-1})^{b)}$	1738	1724	1719	1718	1717	1715	1713	1708	1703

[a] Pentru pirol; [b] pentru acetonă.

Se constată astfel că la schimbarea solventului, dacă se înlocuieşte n-hexanul cu piridina, frecvenţele de absorbţie ν_{N-H} din pirol şi $\nu_{C=O}$ din acetonă suferă o deplasare de 287, respectiv de 11 cm^{-1} către numerele de undă mai mici.

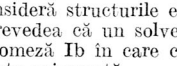
Din valorile prezentate mai sus rezultă că acetona pură are frecvenţa de absorbţie $\nu_{C=O}$ la 1715 cm^{-1}; această frecvenţă creşte în solvenţi aprotici nepolari şi descreşte în solvenţi polari sau în solvenţi capabili să formeze legături de hidrogen (C=O···HO—R).

Influenţa solvenţilor nepolari asupra vibraţiei de valenţă a grupării carbonilice din cetone a fost explicată de către Bottreau şi colab. [9]. Aceşti autori consideră că în cetona pură moleculele învecinate sînt asociate datorită atracţiei dintre dipolii grupării carbonilice :



În stare de asociere o moleculă se află în cîmpul electric al altei molecule, iar direcţia cîmpului determină o deplasare a electronilor dublei legături către atomul de oxigen. La dizolvarea cetonei în solvenţi nepolari, de exemplu în n-hexan, are loc o separare şi o îndepărtare a dipolilor, astfel încît electronii deplasaţi sînt restituiţi dublei legături C=O; în aceste condiţii constanta de forţă a legăturii creşte şi are loc corespunzător o creştere a frecvenţei de vibraţie a grupării carbonil.

Scăderea frecvenţei $\nu_{C=O}$ a cetonelor în solvenţi aprotici polari este determinată de scăderea constantei de forţă a grupării carbonil. Într-adevăr, dacă se consideră structurile electronice limită Ia şi Ib ale unei cetone, se poate prevedea că un solvent polar favorizează prin dipolul său structura mezomeză Ib în care constanta de forţă a legăturii din gruparea carbonil este micşorată.



Ia Ib

În timp ce solvenţii inerţi nepolari determină o creştere a frecvenţei de absorbţie $\nu_{C=O}$ din cetone, solvenţii donori de protoni, cum sînt $CHCl_3$, $CHBr_3$ sau butanolul, determină o scădere a frecvenţei corespunzătoare, datorită formării legăturilor de hidrogen de tipul C=O···H—C sau C=O···H—O. Aşa de exemplu, absorbţia $\nu_{C=O}$ pentru acetona pură de la 1715 cm^{-1} se deplasează la 1722 în n-hexan, 1721 în ciclohexan, 1717,5 în CCl_4, 1709,5 în $CHCl_3$, 1707 în $CHBr_3$ şi la 1709 cm^{-1} în butanol. În mod analog se comportă şi gruparea carbonil din acizii carboxilici în stare de monomer.

Banda de absorbţie în IR a grupării carbonil suferă uşoare deplasări sub influenţa unor solvenţi aprotici bazici [10]. Agami [11] a explicat scăderea frecvenţei legăturii C=O în solvenţi aprotici prin capacitatea acestora de a solvata legătura prin polul pozitiv al moleculei. În acest mod poate fi apreciată calitativ bazicitatea solvenţilor aprotici care este slabă şi creşte în următoarea serie : eter etilic<tetrametilen-

diamină, tetrahidrofuran < 1,2-dimetoxietan < hexametilfosfortriamidă < <dimetilformamidă, N-metilpirolidonă, acetonitril ≪ dimetilsulfoxid.

Bazicitatea solvenților aprotici dipolari se datorește polului negativ al moleculei acestora și ea poate fi verificată în special prin capacitatea lor de a solvata cationii. Un studiu spectrografic IR, efectuat de Williams și Kreevoy [12], arată, de exemplu, că protonul este solvatat de două molecule de dimetilsulfoxid.

$$H(DMSO)_2^+$$

Influența legăturii de hidrogen. Deplasarea benzilor de absorbție IR constituie una din cele mai importante dovezi de formare a legăturilor de hidrogen inter- sau intramoleculare [13]. Așa de exemplu, soluțiile de alcool diluate în solvenți inerți prezintă o bandă caracteristică în IR la 3600—3650 cm^{-1}, care corespunde vibrațiilor de valență ν_{OH} [14, 15]. Alcoolii în stare pură au moleculele asociate prin legături de hidrogen și de aceea prezintă benzi largi, deplasate în regiunea 3200—3400 cm^{-1}. Într-adevăr, dacă se înregistrează spectrul unui alcool în film, se observă numai banda de alcool asociat (fig. 2.1 a), iar la diluare cu

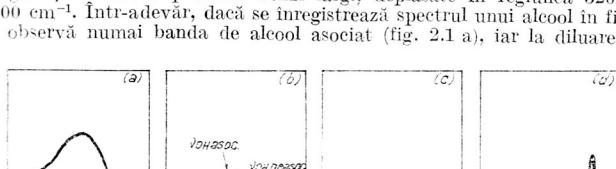


Fig. 2.1 — Variația benzii ν_{OH} din spectrul IR al unui alcool în funcție de creșterea diluției: film lichid (a), soluție 0,07 M (b), soluție 0,05 M (c) și soluție 0,03 M (d).

solvenți aprotici nepolari se observă alături de această bandă apariția altei benzi, care corespunde moleculelor neasociate (fig. 2.1 b, c). Dacă se mărește în continuare diluția, se obține numai banda ce corespunde moleculelor de alcool neasociate (fig. 2.1 d).

În cazul alcoolilor di- și polihidroxilici se formează și legături de hidrogen intramoleculare, care, spre deosebire de legăturile de hidrogen intermolecalare, nu depind de concentrația polialcoolilor în soluție și nu dispar nici în soluții foarte diluate [16]. La poliolii ciclici studiul spectral IR al legăturilor de hidrogen permite de asemenea obținerea de informații despre configurația și conformația moleculei [17].

În general, din diferența $\nu_{OH\ neasoc} - \nu_{OH\ asoc}$ se poate evalua tăria legăturii de hidrogen.

La fenolii neasociați vibrația de valență ν_{OH} este situată în regiunea 3594—3615 cm^{-1} [16], fiind mai mică decît la alcooli. În gruparea OH fenolică constanta de forță a legăturii este mai mică decît în gruparea OH alcoolică din cauza conjugării electronilor neparticipanți ai oxigenului cu electronii π din nucleul aromatic și, ca urmare, a unei rețineri mai slabe a protonului.

Fenolii, ca și alcoolii, pot forma legături de hidrogen intermoleculare (3300—3500 cm^{-1}) sau intramoleculare (2900—3600 cm^{-1}), atunci cînd geometria moleculei este favorabilă.

De o deosebită importanță este faptul că deplasările benzilor de absorbție în IR, determinate de formarea legăturilor de hidrogen, pot fi corelate cu bazicitatea solventului care participă la formarea acestor legături. Așa de exemplu, Gordy și Stanford [18, 19] și de asemenea Searles [20] și Tamres [21] au găsit că deplasarea benzii de vibrație de valență A—H în cazul formării legăturii de hidrogen crește liniar cu bazicitatea solventului.

Studiind interacțiunea compușilor hidroxilici cu substanțe acceptoare de protoni (acetonă, acetofenonă, ciclohexanonă), Singul și Ignatieva [22] au arătat că există o relație inversă între deplasarea benzii grupării C=O din spectrul IR și valoarea pK_a a compușilor hidroxilici. Ca solvenți hidroxilici au fost folosiți alcoolii metilic, etilic, propilic și butilic, apa și fenolul, iar în această serie cea mai mare deplasare a frecvenței grupării carbonil se observă în cazul interacțiunii cetonelor cu fenolii. A fost găsită o dependență liniară pentru fiecare cetonă în parte din cauza bazicității diferite.

Folosirea alcoolilor sau fenolilor pentru determinarea bazicității unor solvenți, cu care aceștia formează legături de hidrogen, poate fi recomandată numai în cazul solvenților suficient de bazici, care pot desface legăturile de hidrogen existente între moleculele de alcool și de fenol. În caz contrar, rezultatele nu sînt satisfăcătoare. La formarea legăturilor de hidrogen între metanol și unii solvenți aprotici [5] s-a găsit că bazicitatea acestora crește în următoarea ordine: dimetilformamidă < N-metilpirolidonă < dimetilsulfoxid < tetrametiletilendiamină < hexametilfosfortriamidă.

Au fost utilizați ca donori de legături de hidrogen față de unii eteri legătura N—H din pirol [23] și O—H din *o*-crezol [24], stabilindu-se că bazicitatea eterilor crește în următoarea ordine: eter izopropilic < dioxan < tetrahidropiran < tetrahidrofuran.

Legăturile N—H din difenilamină [25] și ≡C—H din hexină-1 [26] au servit de asemenea ca vibratori la stabilirea bazicității unor solvenți prin formare de legături de hidrogen.

Pentru determinarea bazicității solvenților se folosește însă cu bune rezultate legătura C—H din fenilacetilenă la care asociația moleculară este foarte slabă [5, 27, 28]. În acest caz Agami și Caillot [5] au studiat o gamă largă de solvenți și au găsit că bazicitatea acestora crește în următoarea serie: acetonitril < metilal < acetonă < dioxan < eter etilic, eter butilic < tetrahidrofuran < 1,2-dimetoxietan < dimetilformamidă < dimetilsulfoxid, N-metilpirolidonă ≤ tetrametiletilendiamină < hexametilfosfortriamidă.

Astfel de determinări se efectuează cu mare atenție, deoarece deplasările frecvențelor de absorbție sînt deosebit de sensibile la concentrație și într-o măsură mai mică la temperatură [29].

Dacă aceste măsurători scot în relief interacțiunile moleculare care se exercită între molecule cu hidrogen acid și un solvent donor de electroni [30], ele nu permit în schimb evaluarea cu o mare certitudine a constantelor de echilibru [29, 31]. Într-adevăr, determinarea echilibrului implică măsurarea intensităților de absorbție și nu este sigur întotdeauna că aceste intensități sînt proporționale cu concentrațiile speciilor corespunzătoare; în plus, uneori este destul de dificil de a distinge banda de absorbție a compusului acid la diluție mare. În afară de aceasta, astfel de calcule se bazează pe o anumită stoechiometrie a complecșilor care nu totdeauna este sigură.

Deplasarea benzilor IR în formarea complecșilor cu transfer de sarcină. Spectrele IR joacă un rol important și la recunoașterea unui complex cu transfer de sarcină care se formează la interacțiunea substanței dizolvate cu solventul. Astfel, interacțiunea unor acizi Lewis (de tipul catalizatorilor reacției Friedel-Crafts) cu cetonele are ca rezultat o scădere a frecvenței vibrației de valență a grupării C=O. Acest fapt este o consecință directă a descreșterii constantei de forță a legăturii C=O, care este determinată de deplasarea electronului de la atomul de oxigen al cetonei la acidul Lewis. De exemplu, banda de absorbție de la 1710 cm^{-1}, corespunzătoare grupării carbonilice din acetonă și dipropilcetonă este deplasată în regiunea 1633—1640 cm^{-1} în cazul aducților acestor cetone cu BF_3 în stare solidă sau în soluție benzenică [32].

Există unele reacții în care produsul de reacție, în funcție de condiții, poate fi o sare sau un complex cu transfer de sarcină. Astfel, Susz și Wuhrmann [33] au obținut un aduct solid de compoziție 1 : 1 în reacția dintre clorura de acetil și $AlCl_3$. Din spectrul IR al acestui aduct lipsesc benzile de absorbție caracteristice vibrațiilor de valență C=O (1802—1775 cm^{-1}) și C—Cl (593—613 cm^{-1}), dar apare o bandă intensă la 2300 cm^{-1}, care lipsește în spectrul clorurii de acetil libere. Se presupune că această bandă nouă este determinată de creșterea ordinului legăturii C=O în urma transformării clorurii de acetil în ionul de aciliu ($CH_3C^+{=}O \leftrightarrow CH_3{-}C{\equiv}O^+$).

În timp ce aductul solid reprezintă sarea cationului de aciliu ($CH_3CO^+AlCl_4^-$), aductul lichid obținut de către Cook [34] este un amestec al acestei sări și al complexului cu transfer de sarcină:

$$CH_3-\overset{\delta+}{C}O \longrightarrow \overset{\delta-}{A}lCl_3$$
$$\quad\quad |$$
$$\quad\quad Cl$$

În spectrul IR al aductului lichid apare o bandă de absorbție intensă la 1637 cm^{-1} care este deplasată cu 170 cm^{-1} spre numere de undă mai mici în raport cu frecvența de vibrație $\nu_{C=O}$ a clorurii de acetil pure. O scădere similară a frecvenței se observă cînd cetonele reacționează cu halogenuri ale metalelor. Aductul lichid prezintă de asemenea o bandă de absorbție intensă la 2307 cm^{-1}. În spectrul IR al aductului lichid în soluție de nitrobenzen există benzi de absorbție caracteristice atît pentru cationul de aciliu cît și pentru complexul cu transfer de sarcină. În soluție de cloroform (solvent cu constantă dielectrică relativ mică) aductul există probabil numai în formă de complex.

Aductul lichid al clorurii de acetil cu $SbCl_5$ prezintă mai repede o structură de sare ($CH_3CO^+SbCl_6^-$) [35], în timp ce aducții clorurilor de propionil și de benzoil sînt în cea mai mare parte complecși cu transfer de sarcină:

$$R\overset{\delta+}{C}O \rightarrow \overset{\delta-}{S}bCl_5$$
$$\quad\quad |$$
$$\quad\quad Cl$$

2.2. **Deplasări în spectrele electronice**

Cînd o moleculă absoarbe lumină, energia ei crește cu energia cuantei de lumină absorbită. Între energia absorbită, $h\nu$, și lungimea de undă, λ, a luminii există relația:

$$h\nu = hc/\lambda \qquad (2.3)$$

în care h este constanta lui Planck, iar ν și c frecvența, respectiv viteza luminii.

Moleculele pot avea numai anumite nivele energetice; starea de energie cea mai joasă reprezintă starea fundamentală, iar stările de energie mai mare se numesc stări excitate. Moleculele rămîn în stare excitată numai un timp foarte scurt, de ordinul 10^{-8}. Absorbția luminii are loc numai dacă energia fotonului incident corespunde exact diferenței de energie dintre două nivele energetice ale moleculei.

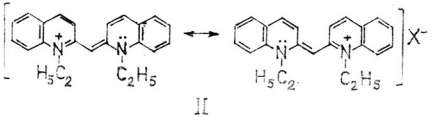
Energia ΔE absorbită de un mol de substanță se găsește înmulțind energia unei cuante cu numărul lui Avogadro, N, și se exprimă prin relația:

$$\Delta E = h\nu \cdot N = \frac{28\,590}{\lambda_{max}(\text{nm})} \text{ kcal/mol} \qquad (2.4)$$

Energia necesară pentru excitația electronică a moleculelor variază în intervalul 125,4—1254 kJ/mol.

Ținînd seama de existența fenomenului de solvatare, ne putem aștepta ca lungimea de undă absorbită de o substanță să depindă de natura și polaritatea mediului. Într-adevăr, dacă se compară spectrele de absorbție electronice ale unei substanțe în soluție și în stare gazoasă se observă că solventul influențează poziția, intensitatea și forma benzilor de absorbție. Hantzsch a numit acest fenomen solvatocromie [36]. Solvatocromia este pozitivă dacă sub acțiunea solventului benzile de absorbție se deplasează batocrom, adică spre lungimi de undă mai mari; cînd benzile de absorbție se deplasează hipsocrom, respectiv spre lungimi de undă mai mici, solvatocromia este negativă.

La substanțele slab polare sau nepolare deplasarea benzilor de absorbție sub acțiunea solvenților este în general mică. Așa de exemplu, în cazul polimetincianinei (II), atunci cînd se schimbă solventul, trecînd de la metanol la piridină, banda de absorbție cu lungime de undă mare se deplasează batocrom numai cu 10 nm [37].



II

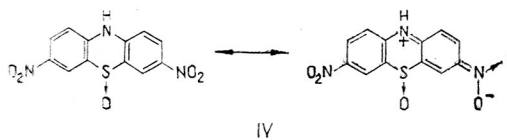
Astfel de deplasări mici ale benzilor de absorbție, care se observă și în cazul altor substanțe nepolare, se datorește faptului că starea excitată a moleculei dizolvate este stabilizată de către solvent prin forțe de dispersie mai bine decît stare electronică fundamentală. După cum s-a dedus și teoretic, în asemenea cazuri există o relație liniară între deplasarea numărului de undă și indicele de refracție n (sau funcțiunea $n^2 - 1/2n^2 + 1$) a solventului [13, 38—43].

Se cunoșe numeroase încercări de a corela lungimea de undă absorbită cu anumite constante fizice ale solventului, cum sînt constanta dielectrică, indicele de refracție, momentul electric de dipol, tensiunea superficială, potențialul de semiundă etc. [38, 39], dar relațiile matematice obținute sînt în general complexe și nu sînt aplicabile decît unor categorii limitate de substanțe.

2.2.1. Solvatocromia pozitivă și negativă

În mod obișnuit, benzile de absorbție corespunzătoare tranzițiilor de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ se deplasează batocrom pe măsură ce crește polaritatea solventului. Acest efect de solvatocromie pozitivă se datorește faptului că starea excitată este mai polară decît starea fundamentală, fiind astfel puternic stabilizată de către un solvent polar; din această cauză are loc o micșorare a energiei pentru tranziția electronică. O solvatocromie pozitivă a fost înregistrată de Răileanu și colab. [44] în cazul compușilor nitrofenotiazinici (III) și (IV), așa cum se indică în tabela 2.1, unde polaritatea solvenților utilizați este exprimată prin parametrul de polaritate, E_T, al lui Dimroth și Reichardt (vezi paragraful 2.2.3).

III

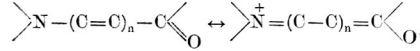


IV

Tabela 2.1. Maxime de absorbție (λ_{max} în nm) pentru compușii nitrofenotiazinici III și IV în diverși solvenți [44]

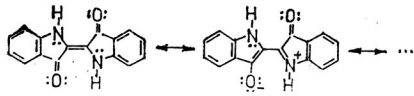
Substanță \ Solvent	C_6H_6 $E_T = 34,5$	$CH_3COOC_2H_5$ $E_T = 38,1$	$CH_3COCH_2CH_3$ $E_T = 41,3$	$HCON(CH_3)_2$ $E_T = 43,8$	CH_3SOCH_3 $E_T = 45$
III	372	372	375	385	395
IV	372	376	385	397	399

Deplasări batocrome însemnate, datorită solventului, se înregistrează, de exemplu, la merocianine, care sînt coloranți neionici cu grupări marginale diferite și conțin un sistem cromofor de forma:



(a) V (b)

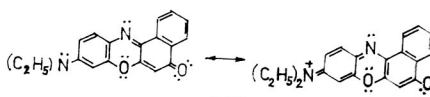
Astfel, în cazul indigoului (VI), care este un colorant merocianinic, banda de absorbție datorită tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ suferă, în funcție de solvent, următoarele deplasări batocrome [45]:



VI

Solvent	Vapori	CCl_4	Xilen	CH_3CH_2OH	CH_3SOCH_3	în KBr
λ_{max}(nm)	540	588	591	610	620	660

În figura 2.2 este prezentată absorbția unui colorant benzofenoxazonic (VII) (un alt compus merocianinic) în diferite amestecuri de apă-dioxan [46]; și în acest caz se observă că la creșterea polarității solventului, care corespunde creșterii conținutului în apă în amestec, are loc o deplasare batocromă a benzii de absorbție.



VII

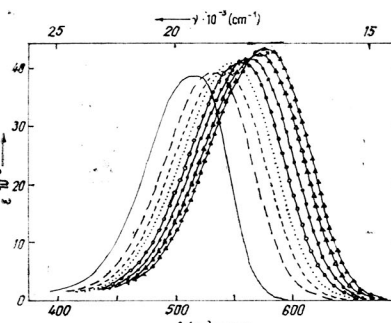


Fig. 2.2. — Spectrele de absorbție ale colorantului benzofenoxazonic (VII) în 1,4-dioxan și în 7 amestecuri de 1,4-dioxan — apă.

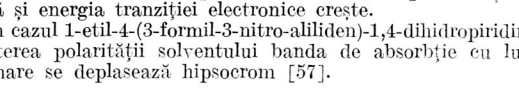
Fracțiunea molară a apei:

0 — 0,755
0,344 — 0,822
0,539 — 0,873
0,664 — 0,914

După cum rezultă din calcule de mecanică cuantică [39, 40] și din determinări de moment de dipol, pentru moleculele în stare excitată [47—49], la substanțele cu solvatocromie pozitivă prima stare excitată electronic este în general mai polară decît starea fundamentală. Astfel, dacă la starea fundamentală a moleculei contribuie îndeosebi structura mezomeră Va, la starea excitată contribuie predominant structura Vb. Din această cauză solvatocromia și mezomeria pot fi corelate [50—56].

Există și substanțe la care benzile de absorbție se deplasează hipsocrom, atunci cînd polaritatea solventului crește. Acest efect de solvatocromie negativă se manifestă la substanțele ale căror molecule au un moment de dipol mai mare în starea fundamentală decît în stare excitată. În acest caz, solventul polar stabilizează mai puternic starea fundamentală și energia tranziției electronice crește.

În cazul 1-etil-4-(3-formil-3-nitro-aliliden)-1,4-dihidropiridinei (VIII), la creșterea polarității solventului banda de absorbție cu lungimea de undă mare se deplasează hipsocrom [57].



VIII

Este important de remarcat că solvatocromia negativă este generală pentru benzile ce corespund tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$ în dublele legături ce conțin heteroatomi (C=O, C=N— etc.), deoarece astfel de tranziții determină o scădere a polarității moleculei în stare excitată în raport cu starea fundamentală. Faptul că la creșterea polarității solventului benzile $\pi \rightarrow \pi^*$ ale dublelor legături ce conțin heteroatomi se deplasează batocrom, în timp ce benzile $n \rightarrow \pi^*$ se deplasează hipsocrom, constituie un criteriu de diferențiere între aceste două tipuri de benzi [58]. Într-adevăr, în cazul benzofenonei cele două benzi, $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$, se deplasează în sens contrar atunci cînd polaritatea solventului crește, așa cum rezultă din tabela 2.2 [59].

Tabela 2.2. Deplasarea benzilor de absorbție $\pi \rightarrow \pi^* \rightarrow$ și $n \rightarrow \pi^*$ ale benzofenonei în diverși solvenți [59]

Solvent	n-C_6H_{14}	$(C_2H_5)_2O$	CH_3CN	C_2H_5OH	CH_3OH	H_2O
λ (nm)[a]	247,5	249	250,5	252	252,5	257,5
λ (nm)[b]	346,5	344	338,5	332,5	331,5	322

a) Banda de absorbție $\pi \rightarrow \pi^*$; b) banda de absorbție $n \rightarrow \pi^*$.

2.2.2. Influența solvatării specifice

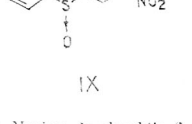
2.2.2.1. *Solvatarea prin legături de hidrogen.* Formarea legăturilor de hidrogen între solut și solvent influențează de asemenea poziția, intensitatea și forma benzilor de absorbție. Energia unei tranziții electronice crește, atunci cînd legătura de hidrogen stabilizează mai mult starea fun-

damentală decît starea excitată. În caz contrar, energia tranzițiilor electronice scade [60—63].

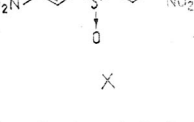
Solvenții protici formează în general foarte ușor legături de hidrogen cu atomii ce conțin perechi de electroni neparticipanți. Din această cauză, atît benzile de absorbție corespunzătoare tranzițiilor $n \rightarrow \sigma^*$ la compușii saturați ce conțin heteroatomi [62], cît și benzile corespunzătoare tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$ la compușii ce conțin duble legături cu heteroatomi (C=O, C=S, C=N—, —N=O etc.) [58, 63] sînt puternic influențate de solvenții protici.

Formarea legăturilor de hidrogen între solvenții protici și heteroatomii din moleculele compușilor organici, cum sînt de exemplu, benzofenona, piridazina și alții, determină o deplasare hipsocromă a benzilor de absorbție, deoarece în acești compuși starea fundamentală este solvatată mai bine prin legături de hidrogen decît starea excitată. Într-adevăr, în starea excitată unul din electronii neparticipanți ai heteroatomului (O, N etc.) este deplasat într-un orbital π^* de antilegătură; în aceste condiții apare însă la heteroatom o sarcină pozitivă parțială care nu favorizează formarea legăturii de hidrogen.

O absorbție hipsocromă accentuată a fost observată la anionii nitrofenotiazinici IX și X, atunci cînd se trece de la solvenți aprotici dipolari la solvenți protici (tab. 2.3) [44].



IX



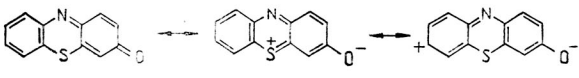
X

Tabela 2.3. Maxime de absorbție (λ_{max} în nm) pentru anionii nitrofenotiazinici IX și X în unii solvenți aprotici și protici [44]

Substanță \ Solvent	$HCON(CH_3)_2$	CH_3SOCH_3	NaOH 0,25N $H_2O : C_2H_5OH$ = 9:1	CH_3CH_2OH
IX	535	535	495	480
X	535	535	500	485

Formarea legăturilor de hidrogen deplasează batocrom benzile de absorbție la moleculele în care momentul de dipol al stării excitate este mai mare decît momentul de dipol al stării fundamentale. Așa de exemplu, Răileanu [64] a constatat că în cazul fenotiazonei-3 (XI), atunci cînd se schimbă solvenții aprotici nepolari sau dipolari cu solvenți protici, două benzi de absorbție se deplasează batocrom (tab. 2.4 a), deoarece

solvenții protici solvatează mai puternic structurile mezomere XIb și XIc mai polare în raport cu structura XIa.



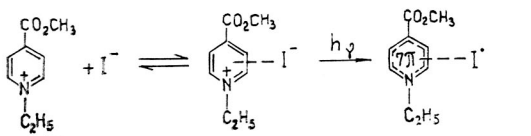
a b c

XI

Tabela 2.4a. Maxime de absorbție (λ_{max} în nm) ale fenotiazonei-3 (XI) în unii solvenți aprotici și protici [64]

Solvent	$\lambda_{max(1)}$	$\lambda_{max(2)}$
C_6H_6	368	495
CH_3COCH_3	368	495
$HCON(CH_3)_2$	370	500
CH_3CH_2OH	375	515
CH_3COOH	380	520
H_2O	390	540

2.2.2.2. *Deplasarea benzilor de transfer de sarcină.* Natura solventului poate determina și o deplasare a benzilor cu transfer de sarcină ale unor complecși moleculari [47c]. În figura 2.3 sînt prezentate spectrele de absorbție ale iodurii de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridiniu (XII) în mai mulți solvenți [65].



XIIa XIIb

Banda de absorbție cu lungime de undă mare corespunde în acest caz benzii cu transfer de sarcină, care este determinată de transferul unui electron de la anionul de iod către orbitalul π inferior neocupat din catio-

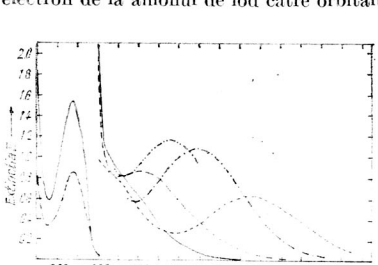


Fig. 2.3. — Spectrele de absorbție ale iodurii de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridiniu (XII) în 5 solvenți: apă (—); metanol (---); izopropanol (—..—.); acetonitril (—.—) și *cis*-1,2-dicloretenă (——).

nul de piridiniu; rezultă astfel un atom de iod și un radical N-heterociclic neutru. Întrucît în starea fundamentală complexul de transfer de sarcină este ionic (XIIa), iar în stare excitată are structură radicalică (XIIb), solvenții polari solvatează mai bine starea fundamentală și din această cauză creșterea polarității solventului determină o deplasare hipsocromă a benzii de transfer de sarcină, așa cum se vede din figura 2.3.

O condiție de apariție a benzii de transfer de sarcină în acest caz este posibilitatea formării în solventul utilizat a unor perechi de ioni sau a unor asociații ionice mai avansate.

2.2.3. Scara polarității solvenților. Indicatori spectrali de polaritate a solvenților

Diferența de polaritate a solvenților determină deplasarea benzilor spectrale, iar acest fenomen a sugerat unor autori ideea de a folosi anumite substanțe cu solvatocromie pronunțată ca indicatori spectrali de polaritate relativă a solvenților. Ne putem astfel imagina serii de solvenți în care energia de absorbție molară, ΔE, a unei substanțe scade succesiv sau crește odată cu polaritatea solventului. Pentru deplasările batocrome energia de absorbție molară scade cu creșterea polarității solventului, deoarece starea excitată a moleculei este în acest caz mai polară decît starea fundamentală și este mai bine stabilizată de solvenții polari. Dimpotrivă, în cazul deplasării hipsocrome energia de absorbție molară crește odată cu polaritatea solventului.

O scară de polaritate relativă a solvenților în raport cu o anumită substanță poate fi stabilită dacă se determină energia de absorbție molară a substanței în solvenții corespunzători cu ajutorul relației (2.4). Kosower [66, 67] este primul care a stabilit o scară de polaritate a solvenților în raport cu iodura de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridiniu (XII) (vezi paragraful 2.2.2.2), care prezintă absorbție hipsocromă atunci cînd polaritatea solventului crește. Kosower a denumit energiile de absorbție molară ale substanței standard folosite valori Z.

$$\Delta E = Z = \frac{28\,590}{\lambda_{max}(\text{nm})} \text{ kcal/mol} \qquad (2.5)$$

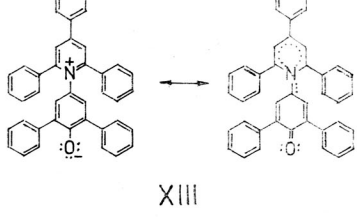
Valorile Z mari corespund la energii de tranziție mari. Banda de transfer de sarcină este situată în acest caz la lungimi de undă cu atît mai mici cu cît este mai polar solventul utilizat, deoarece solventul polar stabilizează mai puternic starea fundamentală a substanței XIIa, cu structură ionică, decît starea excitată care este neutră.

Au fost determinate valorile Z pentru un mare număr de solvenți puri și amestecuri binare de solvenți. Din cauza insolubilității substanței XII în solvenți nepolari, a fost ales drept compus standard secundar piridin-1-oxidul, care se solvă în acești solvenți, iar între energiile sale de tranziție și cele ale standardului primar există o relație liniară.

Dimroth și colab. [68—70] au stabilit cea mai cuprinzătoare scară a polarității relative a solvenților, folosind ca substanță standard betaina de 2,4,6-trifenil-N-(2,6-difenil-4-fenoxid)-piridiniu (XIII), la care se înregistrează deplasări hipsocrome mari ale benzii de absorbție cu lungime de undă mare pentru creșteri relativ mici ale polarității solvenților. Ener-

giile de absorbție molară ale substanței XIII se numesc valori E_T și se calculează din relația:

$$\Delta E = E_T = \frac{28\,590}{\lambda_{max}\,(\text{nm})}\ \text{kcal/mol} \qquad (2.6)$$



XIII

În stare fundamentală betaina de N-fenolpiridiniu (XIII) are un moment de dipol permanent egal cu 15D, este puternic donoare de perechi de electroni și formează ușor legături de hidrogen la atomul de oxigen, iar în plus mai conține un sistem format din 44 de electroni π care se polarizează extrem de ușor; absorbția luminii determină în substanța XIII un transfer de sarcină intramolecular; toate aceste proprietăți explică deplasările hipsocrome mari care se înregistrează la o variație mică a polarității solventului.

Întrucît banda de absorbție este situată în acest caz în domeniul vizibil al spectrului, apare posibilă o apreciere a absorbției chiar și cu ochiul liber prin urmărirea variației de culoare cauzată de schimbarea solventului (tab. 2.4b).

Pentru că substanța standard XIII este insolubilă în hidrocarburi alifatice și aromatice, completarea scării de polaritate la acești solvenți s-a făcut cu ajutorul unor coloranți betainici care conțin substituenți

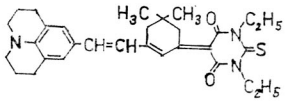
Tabela 2.4b. Absorbțiile betainei de N-fenolpiridiniu (XIII) în unii solvenți

Solvent	$C_6H_5OCH_3$	CH_3COCH_3	i-$C_3H_{11}OH$	C_2H_5OH	CH_3OH
λ_{max} (nm)	769	677	608	550	515
E_T (kcal/mol)	37,2	42,2	47,0	51,9	55,5
Culoarea soluției	galbenă	verde	albastră	violetă	roșie

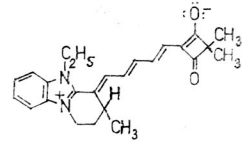
alchilici la grupările fenil și sînt, din această cauză, mai solubili în hidrocarburi. Dependența liniară între valorile E_T ale indicatorilor de polaritate primar și secundar permite ca prin extrapolare să se obțină și valorile E_T pentru solvenți în care betaina standard XIII este foarte puțin solubilă [69].

După cum era de așteptat, între valorile E_T și Z există o relație liniară satisfăcătoare [69, 70]. Nu s-a găsit nici o relație între valoarea E_T și constanta dielectrică a solventului.

Brooker și colab. [71] au stabilit în mod similar două scări de polaritate a solvenților, folosind ca standard colorantul merocianinic XIV, cu solvatocromie pozitivă, și colorantul merocianinic XV, cu solvatocromie negativă. Acești autori notează energiile de tranziție (kcal/mol) cu $\varkappa_R$ (XIV), respectiv $\varkappa_B$ (XV).



XIV



XV

În tabela 2.5 sînt prezentate comparativ valorile Z, E_T, $\varkappa_R$ și $\varkappa_B$ pentru unii compuși organici [72].

Tabela 2.5. Valorile Z, E_T, $\varkappa_R$ și $\varkappa_B$ pentru unii solvenți organici la temperatura de 25° [72]

Solvent	$Z^{97)}$ kcal/mol	$E_T^{100)}$ kcal/mol	$\varkappa_R^{101)}$ kcal/mol	$\varkappa_B^{101)}$ kcal/mol
1	2	3	4	5
Acetonă	65,5[b]	42,2	45,7	50,1
Acetonitril	71,3	46,0	45,7	53,7
Acetofenonă	—	41,3	—	—
Etanol	79,6	51,9	43,9	60,4
Etanol-apă (80 : 20)	—	53,7	—	—
Bromură de etil	—	37,6	—	—
Etilenglicol	85,1	56,3	40,4	—
Etilenglicolmonometil-eter	—	52,3	43,5	—
Alcool izoamilic	—	47,0	—	—
Anilină	—	44,3	41,1	—
Anisol	—	37,2	—	—
Benzen	54,0[b]	34,5	46,9	—
Benzonitril	65,0[b]	42,0	43,3	—
Alcool benzilic	—	50,8	—	—
Brombenzen	59,2[b]	37,5	44,6	—
n-Butanol	77,7	50,2	44,5	56,8
Alcool *terț*-butilic	71,3	43,9[a]	—	—
Chinolină	—	39,4	—	—
Clorbenzen	58,0[b]	37,5	45,2	—
Cloroform	63,2	39,1	44,2	—
Ciclohexan	60,1[c]	31,2	50,0	—
Ciclohexanonă	—	40,8	44,3	—
Dietileter	—	34,6	48,3	—
Dietilenglicol	—	53,8	—	—
Dietilenglicoldietileter	—	37,5	—	—
Di-n-butileter	—	33,4	48,6	—
1,2-Dicloretan	63,4[c]	41,9	—	—
cis-1,2-Dicloretilenă	63,9[b]	—	—	—
o-Diclorbenzen	60,0[b]	—	—	—
1,2-Dimetoxietan	59,1[b]	32,8	—	—
Dimetilacetamidă	66,9[c]	43,7	43,0	—
Dimetilformamidă	68,4	43,8	43,7	51,5

1	2	3	4	5
2,6-Dimetilfenol	—	47,6	—	—
2,6-Dimetilpiridină	—	36,7	44,7	43,2
Dimetilsulfoxid	71,1	45,0	42,0	—
1,4-Dioxan	—	36,0	48,4	—
Difenileter	—	35,3[a)]	—	—
Diizopropileter	—	34,0	48,6	—
Acid acetic	79,2	51,2	—	—
Acetat de etil	59,4[c)]	38,1	47,2	—
Fluorbenzen	60,2[b)]	38,1	—	—
Formamidă	83,3	56,6	—	—
Hexametilfosfortriamidă	62,8[f)]	40,9	—	—
n-Hexan	—	30,9	50,9	—
Iodbenzen	—	37,9	—	—
Metanol	83,6	55,5	43,1	63,0
N-Metilacetamidă	77,9[e)]	52,0[a)]	—	—
Metiletilcetonă	—	41,3	45,4	—
Metilciclohexan	—	—	50,1	—
Clorură de metilen	64,7[i)]	41,1	44,9	47,5
N-Metilformamidă	—	54,1	—	—
2-Metilpiridină	—	38,3	—	—
N-Metil-2-pirolidonă	—	42,2	—	—
Nitroetan	—	43,6	—	—
Nitrobenzen	—	42,6	42,6	—
Nitrometan	71,2	46,3	44,0	—
Izooctan	60,1	—	50,9	—
Fenetol	58,9[d)]	36,4	—	—
Piperidină	—	35,5	—	—
n-Propanol	78,3	50,7	44,1	—
Izopropanol	76,3	48,6	44,5	56,1
Clorură de n-propil	—	37,4	—	—
Carbonat de propilen	—	46,6	—	—
Piridină	64,0	40,2	43,9	50,0
Sulfură de carbon	—	36,2	—	—
Tetraclorură de carbon	—	32,5	48,7	—
2,2,3,3-Tetrafluor-n-propanol	86,3	59,4	—	—
Tetrahidrofuran	58,8[d)]	37,4	46,6	—
Tetrametilensulfonă	77,5[g)]	44,0	—	—
N,N,N¹,N¹,-Tetrametilguanidină	—	39,3	—	—
Tetrametiluree	—	41,0	—	—
Toluen	—	33,9	47,2	41,7
Trietilamină	—	33,3	49,3	—
Trietilenglicol	—	53,5	—	—
Trietilenglicoldimetileter	61,3[d)]	38,9	—	—
Apă	94,6	63,1	—	68,9

[a)] Valoarea la 30°; [b)] C. Wailling și P. J. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3368(1964); [c)] C. Emslie și R. Foster, *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, **81**, 255(1965); [d)] **J. F. King** și R. G Pews, *Canad. J. Chem.*, **43**, 847(1965); [e)] R. S. Drago, D. M. Hart și R. L. **Carlson**, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1900(1965); [f)] J. F. Dubois și A. Bienvenue, *Tetrahedron Letters*, *1966*, 1809; [g)] R. S. Drago și K. F. Purcell, în T. C. Waddington, „Non Aqueous Solvent System", Academic Press, London, New York, 1965, p. 211; [h)] E. M. Kosower, „An Introduction to Physical Organic Chemistry[11], Wiley, New York, London, Sydney, 1968, p. 301; [i)] E. M. Kosower și M. Mohammad, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3271(1968).

2.2.3.1. *Importanța valorilor* E_T. Deși valorile E_T au un caracter empiric, ele prezintă o importanță excepțională pentru cunoașterea polarității relative a solvenților.

În prezent sînt cunoscute valorile E_T la peste 160 solvenți organici [70, 73—75] și pentru unele amestecuri binare solvent-apă [76, 77]. Valorile E_T au găsit o largă aplicare în ecuații de corelare cu un parametru [69, 78] și cu mai mulți parametri [79, 80].

Recent Langhals [81] a prezentat ecuația (2.7) care corelează valorile E_T ale amestecurilor de solvenți binare cu compoziția acestora:

$$E_T = E_p \cdot \ln\left(\frac{C_p}{C^*} + 1\right) + E_T^0 \tag{2.7}$$

În ecuația (2.7), care a fost verificată pe mai multe amestecuri de solvenți binare, C_p reprezintă concentrația solventului mai polar în amestec, C^* — concentrația aparentă, E_T^0 — valoarea E_T a solventului mai puțin polar în stare pură, iar E_p este un parametru de energie. Cînd C_p tinde către zero, valoarea E_T a amestecului de solvenți binar tinde către valoarea E_T^0.

Langhals [81] a determinat parametrii E_p și C^* pentru o serie de amestecuri de solvenți binare și a aplicat ecuația (2.7) la dozarea spectrofotometrică a apei din solvenții organici [82]. Noua metodă permite dozarea rapidă și cu mare exactitate a urmelor de apă din solvenții organici, fiind o alternativă la metoda de titrare Karl-Fischer.

Folosind ecuația (2.7), Langhals a determinat de asemenea compoziția unor amestecuri de solvenți binare prin măsurători de fluorescență [83].

2.3. Deplasări în spectrele RES

O bună rezoluție a unui spectru de rezonanță electronică de spin (RES), precum și intensitatea liniilor care formează structura hiperfină a spectrului, depind de concentrația ion-radicalilor în soluție, de prezența altor substanțe dizolvate și de proprietățile fizice ale solventului. Acești factori influențează lărgimea liniilor în special prin procese de relaxare spin-spin care au loc între electronii impari ai ion-radicalilor învecinați sau între spinul electronic și spinii nucleari ai aceluiași ion-radical (interacțiune intramoleculară). Acești factori variază mult de la caz la caz și, din această cauză, nu se pot da indicații generale privitoare la condițiile optime de înregistrare a spectrelor. Aceste condiții optime de înregistrare pot fi găsite însă experimental, dacă se cunoaște ponderea aproximativă a fiecărui factor în parte.

În soluțiile diluate ale ion-radicalilor joacă un rol important interacțiunile intramoleculare electron-nucleu, în timp ce în soluții concentrate predomină interacțiunile între electronii impari ai radicalilor învecinați. Atunci cînd concentrația radicalilor crește, distanța dintre electronii impari scade, iar acțiunea momentului magnetic al electronului, care este mult mai mare în comparație cu momentul magnetic nuclear, devine mult mai puternică. Se consideră că interacțiunea dipol-dipol între electronii impari nu este anihilată total de către mișcarea browniană,

nici chiar în soluții neviscoase, și că în soluții concentrate această interacțiune are o contribuție deosebită la lărgirea liniilor [84].

Lărgirea liniilor în spectrul RES poate avea loc și prin schimbarea de spin între doi electroni neîmperecheați 1 și 2, care aparțin la doi radicali învecinați [85]:

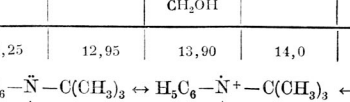
$$[S^{(1)} = +1/2;\ S^{(2)} = -1/2] \rightarrow [S^{(1)} = -1/2;\ S^{(2)} = +1/2]$$

Probabilitatea unui astfel de schimb crește cu micșorarea distanței intermoleculare și deci, cu creșterea concentrației ion-radicalilor în soluție. Întrucît schimbarea de spin scurtează viața stării de spin, rezoluția liniilor spectrale scade. Într-adevăr, pe măsură ce crește frecvența de schimbare a spinului, structura hiperfină a spectrului se transformă într-o linie largă nerezolvată. Rezultă că, pentru a obține o rezoluție mare a spectrului RES, este necesar ca înregistrările să fie făcute la concentrații mici ale ion-radicalilor.

Polaritatea solvenților și capacitatea lor de solvatare pot influența asocierea între anion-radicali și contraionii acestora și, prin urmare, rezolvarea spectrului RES. În plus, viscozitatea solventului poate influența lărgimea liniei în spectru. Într-adevăr, se știe că mișcarea browniană a particulelor în soluție nu conduce la o compensare totală a interacțiunilor dipol-dipol între momentul magnetic al electronului impar și momentele magnetice ale nucleelor în interiorul ion-radicalului. Această interacțiune necompensată, după cum era de așteptat, crește paralel cu viscozitatea solventului și contribuie la lărgirea liniei în spectrele RES. Așa de exemplu, acidul sulfuric concentrat, care este un solvent vîscos, este folosit adesea ca reactant și mediu pentru a obține ion-radicali de la hidrocarburile aromatice. Spectrele RES înregistrate în acest solvent prezintă în general linii mai largi decît în cazul cînd se folosesc solvenți mai puțin vîscoși [86, 87].

Constanta de scindare hiperfină a radicalilor organici poate varia în funcție de natura solventului cu mai mulți gauși. Influența solventului asupra acestei constante este practic inexistentă în cazul radicalilor aromatici nesubstituiți, dar este foarte accentuată la radicalii cu grupări funcționale dipolare [88—92]. Astfel, în cazul radicalilor liberi de N-t--butil-N-fenil-nitroxid (XVI) constanta de scindare hiperfină, a_N, determinată de interacțiunea dintre electronul impar și spinul nuclear al atomului de azot, crește paralel cu polaritatea solventului [89].

Solvent	C_6H_{12}	CH_3SOCH_3	CH_2OH | CH_2OH	$HCONH_2$	H_2O	H_2O (LiCl 10M)
a_N(Gauss)	12,25	12,95	13,90	14,0	15,05	15,25

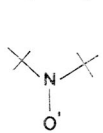


XVIa XVIb

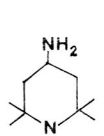
Într-adevăr, cînd crește polaritatea solventului, crește și contribuția structurii dipolare XVIb la starea fundamentală a radicalului. În acest mod crește probabilitatea de localizare a electronului impar pe ato-

mul de azot, iar acest fapt are ca rezultat o interacțiune mai puternică între spinul electronului impar și spinul nuclear al azotului.

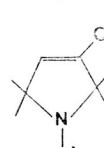
Knauer și Napier [93] au studiat variația constantei de scindare hiperfină, a_N, a radicalilor nitroxidici XVII—XIX în 31 de solvenți diferiți cu valori ale parametrului de polaritate E_T cuprinse în intervalul 30,9—61,1.



XVII



XVIII



XIX

În mod similar se comportă radicalii de fenoxil [92] și semichinonici [90] sau anion-radicalul nitrobenzenului [91]. Variația constantei de scindare este deosebit de mare, atunci cînd se trece de la solvenți aprotici la cei protici, deoarece aceștia din urmă solvatează grupările funcționale ale radicalului prin legături de hidrogen. Repartiția densității de spin poate fi apreciată în acest caz cantitativ, deoarece electronegativitatea atomului cu perechi de electroni neparticipanți, care participă la formarea legăturii de hidrogen, variază în funcție de natura solventului. Aplicarea acestei metode în cazul determinării constantelor de scindare hiperfină la semichinone a arătat că există o bună concordanță între valorile calculate și cele obținute experimental [94].

De o importanță deosebit de mare sînt spectrele RES în studiul perechilor de ioni asociate, formate dintr-un anion-radical și unul din cationii metalelor alcaline Li, Na sau K. Așa de exemplu, unii anion-radicali pot fi obținuți prin reducerea hidrocarburilor aromatice cu metale alcaline în mediu de tetrahidrofuran sau 1,2-dimetoxietan. Acești solvenți au constante dielectrice mici, iar în tetrahidrofuran se formează perechi de ioni. Formarea unei perechi de ioni dintr-un anion-radical și un contraion poate fi pusă în evidență, în acest caz, printr-o scindare hiperfină suplimentară, care este un rezultat al interacțiunii între spinul electronului impar al anion-radicalului și spinul nuclear al contraionului. Într-adevăr, nucleele metalelor ^{7}Li, ^{23}Na și ^{39}K posedă un număr cuantic de spin $I = 3/2$ și determină, din această cauză, o scindare a fiecărei linii din spectrul RES al anion-radicalului în alte 4 linii $(2I + 1)$ în raportul de intensitate 1 : 1 : 1 : 1 [95].

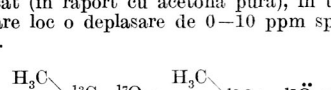
Cationii metalelor alcaline, menționate mai sus, nu scindează spectrul RES al anion-radicalului în mediu de 1,2-dimetoxietan, deoarece acest solvent solvatează puternic cationii prin formarea de complecși chelați, împiedecînd astfel asocierea anion-radicalilor și cationilor în perechi de ioni.

2.4. Deplasări în spectrele RMN

2.4.1. Influența polarității solvenților asupra spectrelor RMN

Creșterea polarității solventului determină la unele substanțe o deplasare chimică foarte pronunțată. Așa de exemplu, semnalul RMN corespunzător nucleului ^{13}C din grupa carbonil a acetonei (XX) se depla-

sează în solvenți aprotici nepolari cu 0—3 ppm către valori mai mari ale cîmpului aplicat (în raport cu acetona pură), în timp ce în solvenți aprotici dipolari are loc o deplasare de 0—10 ppm spre valori mai mici ale cîmpului [96].



XXa XXb

Solvent	CCl_4	C_6H_6	CH_3COCH_3	$HCON(CH_3)_2$	CH_3CN	CH_3OH	H_2O	HCOOH
$^{13}C{=}O(ppm)^{a)}$	+1,3	+0,8	0	−0,7	−2,1	−3,7	−9,1	−9,1
$C{=}^{17}O(ppm)^{b)}$	−0,5	0	0	+2,0	+4,0	+12,2	+37	+40,0

a) La 15,1 MHz ; b) la 7,65 MHz față de acetonă ; valorile pozitive indică deplasări spre valori mari ale cîmpului.

Creșterea polarității solventului și posibilitatea de formare a legăturilor de hidrogen determină întotdeauna o dezecranare a nucleului ^{13}C din gruparea $^{13}C{=}O$: acest fapt echivalează însă cu o participare mai substanțială a structurii electronice limită XXb, în care densitatea electronică de la ^{13}C este micșorată : în acest caz are loc o deplasare a semnalului RMN spre cîmpuri mai mici. În același timp crește densitatea electronică la atomul de oxigen al grupării carbonil. Într-adevăr, creșterea ecranării nucleului ^{17}O în solvenți polari determină o deplasare a rezonanței spre valori mari ale cîmpului aplicat [97].

2.4.2. Influența solvenților aromatici asupra spectrelor RMN

Solvenții aromatici influențează substanțial deplasările chimice ale protonilor printr-un efect de anizotropie diamagnetică [209, 210]. Într-adevăr, atunci cînd se folosește benzenul ca solvent, moleculele de solvat sînt orientate în special deasupra și dedesubtul inelului benzenic și nu în planul acestuia. Curentul de inel al moleculei de benzen ecranează puternic protonii aflați deasupra sau dedesubtul inelului. În acest mod deplasările chimice măsurate în benzen diferă mult față de cele măsurate în solvenți nearomatici [211].

Ținînd seama că protonii din molecula solvatată în benzen se ecranează diferit, în funcție de geometria complexului de solvatare, este posibilă o diferențiere accentuată a deplasărilor chimice ale protonilor care permit astfel precizări de structură.

Exprimarea deplasărilor induse de solventul aromatic (*aromatic solvent induced shifts* : *ASIS*) se face prin diferența Δ între deplasările chimice în spectrul RMN înregistrat în benzen deuterat, C_6D_6, și în CCl_4, care este un solvent nepolar și inert [212, 213].

$$\Delta = \tau(C_6D_6) - \tau(CCl_4)$$

Pentru regiunea din moleculă în care valorile Δ ale protonilor sînt pozitive, ecranarea protonilor se face prin curentul de inel al benzenului.

Folosind valori Δ din relația de mai sus, Balaban și Gheorghiu [214] au făcut interesante studii de conformație în cazul acetonilidendimetilpiranului.

2.4.3. Influența legăturilor de hidrogen. Determinarea bazicității solvenților

Influența legăturilor de hidrogen care se formează între solvent și substanța dizolvată poate avea ca rezultat deplasări destul de mari pentru semnalul de rezonanță al nucleului ^1H [98]. Un atom de hidrogen care participă la formarea unei legături de hidrogen este mult mai puțin ecranat decît un altul neasociat, deoarece în primul caz el este încadrat de doi atomi puternic electronegativi (N, O, X). Din această cauză, semnalul RMN al protonului asociat se deplasează spre valori mai mici ale cîmpului aplicat în raport cu semnalul protonului liber. În legătură cu aceasta au fost întreprinse o serie de studii, pentru a urmări influența bazicității solvenților asupra compușilor ce conțin hidrogen slab acid [99—102].

Un studiu sistematic în acest sens a fost efectuat de Martin [103, 104] care a urmărit deplasările de rezonanță ale cloroformului la diluții infinite ale acestuia în diverși solvenți. În acest mod a fost stabilită bazicitatea relativă a unui mare număr de solvenți față de hidrogenul din cloroform [105], găsindu-se aceeași ordine de bazicitate ca și cu ajutorul spectrelor IR.

În tabela 2.6 sînt dați 12 solvenți, în ordinea creșterii bazicității lor față de cloroform [105, 106]. Pentru fiecare solvent există o valoare $\Delta\delta_\infty(CHCl_3) = \delta_\infty - \delta$, în care δ_∞ și δ sînt deplasările chimice la diluție

Tabela 2.6. Bazicitatea unor solvenți exprimată prin valoarea $\Delta\delta_\infty\ (CHCl_3) = \delta_\infty - \delta$ [105, 106]

Solvent	$\Delta\delta_\infty$ ppm	Solvent	$\Delta\delta$ ppm
Ciclohexan	0	Ciclohexanonă	1,06
1,4-Dioxan	0,64	$(C_4H_9O)_3PO$	1,28
$[(CH_3)_2N]_3P$	0,68	$HCON(CH_3)_2$	1,30
$(C_2H_5)_2O$	0,70	CH_3SOCH_3	1,34
Tetrahidrofuran	0,80	$[(CH_3)_2N]_2CO$	1,37
CH_3COCH_3	0,94	$[(CH_3)_2N]_3PO$	2,03

infinită pentru o soluție de cloroform în solventul studiat, respectiv într-un solvent aprotic inert, cum este, de exemplu, ciclohexanul.

Deși metoda RMN permite determinarea bazicității solvenților cu o precizie mai mare în raport cu metoda IR, ea prezintă și unele inconveniente. În primul rînd, hidrogenul cloroformului este într-o anumită măsură împiedicat steric de către atomul de clor [5] și acest fapt deranjează studiul bazicității solvenților care au în moleculă centrul de bazicitate împiedicat de asemenea steric. În afară de aceasta, apare destul de arbitrară compararea prin RMN a solvenților oxigenați cu cei azotați, deoarece aceștia din urmă prezintă o anizotropie cauzată de dubletul electronilor neparticipanți de la atomul de azot, care diferă de anizotropia determinată de două perechi de electroni neparticipanți de la atomul de oxigen [107, 108]; acest fenomen poate fi însă neglijat, atunci cînd se compară solvenți cu bazicitate foarte diferită. Trebuie avute în vedere, de asemenea, efectele specifice ale solvenților aromatici asupra

deplasărilor chimice și constantelor de cuplare [109, 110]. Metoda RMN se aplică cu mult succes în studiul bazicității eterilor [104, 111] și, în special, a eterilor glicolilor [112].

2.4.4. Influența lichidelor nematice asupra spectrelor RMN

Lichidele nematice sînt cristale lichide sau lichide cristaline; ele seamănă cu cristalele, avînd unele proprietăți anizotropice, iar cu lichidele obișnuite se aseamănă sub aspectul fluidității [113]. Moleculele unui lichid nematic se orientează spontan în sensul în care axele lor geometrice principale devin paralele [113, 114].

Dacă se dizolvă o substanță organică într-un lichid nematic, are loc o orientare preferențială și a moleculelor acesteia, iar spectrul RMN înregistrează modificări profunde. Modificarea spectrului RMN este o consecință a posibilităților de interacțiune dipol-dipol prin spațiu a spinilor nucleari protonici din moleculă. Datorită acestor interacțiuni, numărul total de linii crește. Astfel, în cazul benzenului apar în spectru 50 de linii în loc de una singură, iar spectrul își lărgește în același timp domeniul de cîmp [113].

Spectrul RMN al unor molecule orientate în solvenți nematici depinde de geometria lor. Într-adevăr, un amestec de 1,4-diclorbenzen și 1,3,5-triclorbenzen prezintă în solvenți izotropi un spectru RMN format dintr-o singură linie cu o deplasare δ aproximativ ca aceea a benzenului. Același amestec, dacă este introdus într-un amestec nematic format din 20% 4-etoxi-4-hexilazobenzen și 80% tereftalat de 4-etoxifenilbutanol, prezintă un spectru ca în figura 2.4 [115].

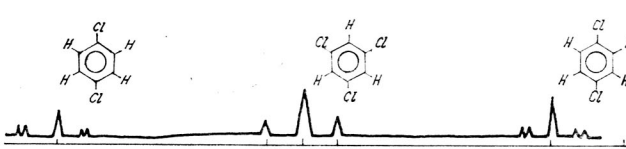


Fig. 2.4. — Spectrul RMN al amestecului de 1,4-diclorbenzen și 1,3,5-triclorbenzen într-un lichid nematic.

Spectrele RMN ale unor compuși în lichide nematice permit determinarea structurii geometrice și a tipului de simetrie a moleculelor dizolvate. Se poate determina pe această cale și unghiul dintre valențele atomului de carbon [116].

2.4.5. Studiul solvatării ionilor prin metoda RMN

Prezența ionilor liberi în soluție influențează spectrul RMN al solventului. Într-adevăr, cîmpul electric format de ioni perturbă densitatea sarcinilor în moleculele vecine ale solventului, avînd loc astfel o schimbare în ecranarea electrică a nucleelor acestora. Acest fapt determină o deplasare a poziției liniilor în spectrul RMN.

Pot fi luate în considerare două cazuri limită. Dacă moleculele solventului, care înconjură ionul, rămîn în stratul de solvatare un timp mai îndelungat decît $1/\Delta\nu$ ($\Delta\nu$ este diferența frecvențelor de rezonanță ale nucleului considerat din moleculele neperturbate și perturbate ale solventului), atunci semnalele RMN corespunzătoare se scindează în două serii. Una din serii caracterizează moleculele solventului în masa generală a lichidului, iar cealaltă serie caracterizează moleculele care formează stratul de solvatare. În aceste cazuri pot fi determinate deplasările chimice ale solventului, iar din integrarea semnalelor corespunzătoare ale spectrului RMN rezultă raportul dintre concentrațiile moleculelor perturbate și neperturbate. Folosind această metodă pentru o concentrație cunoscută a ionilor, poate fi determinat numărul de solvatare.

Dacă moleculele solventului rămîn în stratul de solvatare a ionului un timp mult mai scurt decît $1/\Delta\nu$, spectrul RMN inițial al solventului se deplasează, dar nu se scindează. La o concentrație scăzută a ionilor deplasarea este proporțională cu concentrația.

Taube [117] este primul care a reușit scindarea liniilor RMN, studiind spectrul RMN al protonilor soluției apoase-metanolice de Mg^{2+}, $(ClO_4^-)_2$ la temperatura de $-75°C$. Acest studiu a permis determinarea numărului moleculelor de apă și de metanol care solvatează fiecare ion Mg^{2+} (numărul total este 6). Această metodă permite astfel determinarea capacității relative a moleculelor a doi solvenți diferiți de a se fixa în sfera de solvatare a ionului.

Fratiello și colab. [118] au arătat că spectrele RMN ale dimetilformamidei, în soluție apoasă de $AlCl_3$ și la temperatura obișnuită, prezintă două serii de linii. Seria de linii deplasată spre cîmpul mai slab este atribuită moleculelor organice din stratul de solvatare al ionului Al^{3+}, iar cealaltă serie este atribuită moleculelor care se află în masa generală a soluției. Prin integrarea semnalelor s-a arătat că în aceste condiții numai o moleculă organică rămîne în stratul de solvatare un timp de circa 10^{-2} s. Totuși, molecula de apă dă numai o singură linie. De aici rezultă că moleculele de apă oscilează rapid între straturile de solvatare și masa generală a soluției.

La temperatură scăzută, de $-47°C$, schimbul protonilor devine suficient de lent și în aceste condiții soluțiile concentrate de $AlCl_3$ dau pentru apă două semnale RMN [119]. Semnalul deplasat cu 252 Hz spre cîmpul mai slab este atribuit moleculei de apă care intră în stratul de solvatare, iar integrarea semnalelor arată că ionul Al^{3+} coordinează 6 molecule de apă.

Thomas și colab. [120] au obținut linii RMN separate pentru moleculele de DMSO existente în masa generală a solventului și în sfera de solvatare a ionului Al^{3+}. În urma integrării s-a găsit că numărul de solvatare este de circa 6.

Prin spectroscopia RMN se poate preciza de asemenea, poziția din molecula solventului în care se fixează ionul solvatat. Așa de exemplu, la adăugarea de $SbCl_5$ în DMF semnalul de rezonanță a protonului din grupa CHO se deplasează cu 56 Hz spre cîmpuri mai joase, în timp ce semnalul protonilor celor două grupări metil se deplasează numai cu 32 și 43 Hz [118]. De aici rezultă că molecula de DMF se adiționează la ionul de stibiu prin atomul de oxigen și nu prin cel de azot. Este important de menționat că cele două semnale corespunzătoare protonilor celor două grupări metil ale moleculelor din masa generală a soluției se suprapun la încălzirea probei pînă la 100°C, în timp ce semnalele protonilor

din moleculele de DMF complexate rămîn neschimbate [118]. Este evident că datorită fixării moleculei $SbCl_5$ la atomul de oxigen al amidei crește caracterul de dublă legătură al legăturilor C—N, iar acest fapt determină și o frînare a rotirii libere în jurul legăturii $C—N(CH_3)_2$, chiar și la temperatura de 100°C.

S-a constatat, printre altele, că soluțiile sărurilor de $LiClO_4$, $AgBF_4$ și $NaClO_4$ în THF, metil-THF și THP determină o deplasare mai mare a semnalului protonilor α din molecula solventului în raport cu deplasarea semnalului protonilor din poziția β, demonstrîndu-se astfel că acești cationi se coordinează la atomul de oxigen din eterii menționați [121]. În mod similar în cazul soluțiilor de $BeCl_2$ și $MgCl_2$ în piridină apoasă semnalul de rezonanță al protonilor din poziția α a moleculei de piridină este mai deplasat spre cîmpuri mai slabe decît semnalele corespunzătoare protonilor β și γ [122], de unde rezultă că centrul de coordinare a cationilor este la atomul de azot al piridinei.

Spre deosebire de cationi, care formează straturi de solvatare stabile, interacțiunea moleculelor solventului cu anionii este mai slabă, adică existența acestora în straturile de solvatare ale anionilor este foarte scurtă. Este cunoscut totuși solvatarea cu dioxan a anionului de perclorat [123]. În mod cert prezența anionilor are o contribuție în deplasarea semnalului RMN al solventului, dar această contribuție poate fi evaluată numai dacă se cunoaște contribuția cationilor [124].

2.5. Încercări de corelare a deplasării benzilor în spectrele de absorbție cu unii parametri fizici ai solventului

2.5.1. Deplasări în spectrele IR

2.5.1.1. *Corelarea deplasării benzilor în spectrele IR cu constanta dielectrică și cu indicele de refracție al solventului.* Unii autori au încercat o corelare între deplasarea spectrelor IR și constanta dielectrică, ε, sau indicele de refracție, n, care sînt proprietăți fizice macroscopice ale solventului. Astfel, Kirkwood [125], Bauer și Magat [126] au propus în baza modelului cîmpului reactiv al lui Onsager [127] relația (2.8), care este mult răspîndită:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_d} = \frac{\nu_d - \nu_g}{\nu_g} = -C\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \tag{2.8}$$

unde ν_g este frecvența vibrației de valență a moleculei în fază gazoasă, ν_d frecvența de vibrație a moleculei într-un solvent dat, C o constantă care depinde de proprietățile moleculei substanței, iar $\Delta\nu$ deplasarea frecvenței. Buckingham [128] a înlocuit în relația (2.8) ε cu n^2, obținînd:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} = \frac{\nu_d - \nu_g}{\nu_g} = -C\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \tag{2.9}$$

Totuși, aplicarea relațiilor (2.8) și (2.9) este limitată în cazul solvenților polari [129, 130] și nepolari [131].

Pullin [132], considerînd că deplasarea spectrului IR al substanței dizolvate depinde de constanta dielectrică, ε, a solventului, indicele său

de refracție, n, de volumul molar al solventului și de volumul molar al substanței dizolvate, a propus relația :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_d} = C + \frac{A}{R}\frac{n^2-1}{n^2+2} + B\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} \tag{2.10}$$

în care A și B sînt constante, iar R este raza sferei care reprezintă volumul moleculei. Totuși, în relația propusă de Pullin sensul fizic al constantelor este neclar, iar raportul A/R depinde de natura solventului.

Pe baza teoriei cîmpului reactiv al lui Onsager, Buckingham [133] a găsit că în solvenții nepolari deplasarea relativă a frecvenței poate fi exprimată prin relația :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + \frac{1}{2}C_2\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + \frac{1}{2}C_3\frac{n^2-1}{2n^2+2} \tag{2.11}$$

iar în solvenții polari este valabilă relația :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + C_2\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + C_3\frac{n^2-1}{2n^2+2} \tag{2.12}$$

Aceste relații conțin constante cu un sens fizic clar, dar se aplică numai la substanțe cu molecule biatomice. S-au făcut încercări de a aplica astfel de relații și la molecule cu mai mulți atomi [134], dar în acest caz unele din constantele C_i sînt lipsite de sens fizic.

Posibilitatea limitată de corelare a deplasării spectrelor IR cu constanta dielectrică, ε, și cu indicele de refracție, n, al solventului a sugerat unor autori ideea că interacțiunile moleculare universale (interacțiunile Van der Waals) sînt însoțite de interacțiuni specifice care determină formarea unor complecși foarte puțin stabili. În acest sens, Caldow și Thompson [135] au propus relația :

$$\Delta\nu = C_1 + C_2\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + C_3\frac{n^2-1}{n^2+2} + C_4\sigma^* \tag{2.13}$$

în care σ^* reprezintă ponderea efectului inductiv sau de rezonanță a substituenților în molecula solventului. Rolul interacțiunilor moleculare specifice a fost recunoscut și în lucrările lui Bellamy [136—138]; s-a presupus de asemenea că interacțiunile moleculare specifice sînt posibile în solvenți polari și nepolari [135—138]. Ipoteza existenței interacțiunii moleculare specifice este susținută și de teoria reticulară a lichidelor [139, 140], unde interacțiunile specifice puternice sînt asociate cu formarea complecșilor de tip donor-acceptor.

2.5.1.2. *Corelarea deplasării benzilor în spectrele IR cu energia de interacțiune moleculară.* Deplasarea spectrului IR, $\Delta\nu$, poate fi corelată cu energia de atracție între moleculele substanței dizolvate și cele ale solventului. Energia de interacțiune totală, E_{tot}, a unei molecule din substanța dizolvată cu o moleculă de solvent reprezintă suma energiilor de orientare, E_{or}, de inducție, E_{ind}, și de dispersie, E_{disp} :

$$E_{tot} = E_{or} + E_{ind} + E_{disd} \tag{2.14}$$

unde :

$$E_{or} = -\frac{2\mu_s^2\mu_d^2}{3kT\bar{R}^6} \tag{2.15}$$

$$E_{ind} = -(\alpha_s\mu_d^2 + \alpha_d\mu_s^2)/\bar{R}^6 \tag{2.16}$$

$$E_{disp} = -\frac{3}{2}\frac{I_sI_d}{2(I_s + I_d)}\frac{\alpha_s\alpha_d}{\bar{R}^6} \tag{2.17}$$

În aceste relații $\bar{R}$ reprezintă distanța medie între molecula substanței dizolvate și cea a solventului, μ_s și μ_d momentele de dipol, α_s și α_d polarizabilitățile, iar I_s și I_d potențialele de ionizare pentru molecula de substanță dizolvată, respectiv pentru molecula de solvent.

Calculul exact al energiei totale, E_{tot}, poate fi efectuat cu metode ale mecanicii cuantice. Un astfel de calcul efectuat numai pentru cele mai simple molecule arată că energia de interacțiune a moleculelor este o funcție de distanță intermoleculară, $\bar{R}$. Pentru moleculele mai complicate calculele de mecanică cuantică sînt imposibile pînă-n prezent din cauza unor dificultăți matematice de neînvins. Din această cauză, pentru determinarea energiei de interacțiune moleculară se folosesc modele de potențiale intermoleculare empirice [141].

Unii autori [142, 143] au arătat că la temperaturi și presiuni obișnuite distanța intermoleculară, $\bar{R}$, are valoarea 5—8 Å; în acest caz energia de respingere a moleculelor este neglijabilă în raport cu energia lor de atracție, iar deplasarea spectrului IR, $\Delta\nu$, este aproximată de energia de atracție. Astfel, pentru soluțiile unei substanțe nepolare în solvenți nepolari și asemănători este valabilă relația :

$$|\Delta\nu| \sim E_{atrac} = E_{disp} \tag{2.18}$$

În cazul soluțiilor unei substanțe polare în solvenți nepolari se aplică relația :

$$|\Delta\nu| \sim E_{atrac} = E_{disp} + E_{ind} \tag{2.19}$$

iar pentru soluțiile substanțelor polare în solvenți polari asemănători este valabilă relația :

$$|\Delta\nu| \sim E_{atrac} = E_{disp} + E_{ind} + E_{or} \tag{2.20}$$

Luțki și Degtereva [144] au folosit relații de tipul (2.18)—(2.20) pentru a interpreta valorile ν_{max} din spectrele IR ale unor substanțe în diverși solvenți. Acești autori au aproximat deplasarea $\Delta\nu$ cu energia de atracție, E_{atrac}, între molecula substanței dizolvate și Z molecule de solvent învecinate, numită și potențialul London—Debye—Keesom [145, 146] :

$$|\Delta\nu| \sim E_{atrac} = \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}^6}\right)_k \left[\frac{3}{2}\frac{I_sI_d}{I_s + I_d}\alpha_s\alpha_d + \mu_s^2\alpha_d + \mu_d^2\alpha_s + \frac{2\mu_s^2\mu_d^2}{3kT}\right] \tag{2.21}$$

Relația (2.21) arată dependența deplasării spectrelor, $\Delta\nu$, de structura soluției ($\bar{R}$ și Z) și de proprietățile moleculelor substanței dizolvate și solventului (μ, α, I).

În cazul unei substanțe nepolare ($\mu_s = 0$) în solvenți nepolari ($\mu_d = 0$) cu potențialele de ionizare, I_d, apropiate, relația (2.21) se poate

scrie :

$$\Delta\nu \sim C_1 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}^6}\right)_k \alpha_d \qquad \left(C_1 = \frac{3}{2}\frac{I_s I_d}{I_s + I_d}\alpha_s\right) \tag{2.22}$$

Pentru o substanță polară ($\mu_s \neq 0$) relația (2.21) devine :

$$\Delta\nu \sim C_2 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}^6}\right)_k \alpha_d \qquad (C_2 = C_1 + \mu_s^2) \tag{2.23}$$

În solvenți nepolari cu valori I_d și α_d apropiate și $T = \text{const.}$ pentru o substanță nepolară ($\mu_s = 0$) obținem relația :

$$\Delta\nu \sim C_1 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}^6}\right)_k \alpha_d + C_3 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}^6}\right)_k \mu_d^2 \qquad (C_3 = \alpha_s) \tag{2.24}$$

iar pentru substanțe polare în solvenți polari putem scrie :

$$\Delta\nu \sim C_2 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}^6}\right)_k \alpha_d + C_4 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}^6}\right)_k \mu_d^2 \qquad \left(C_4 = \alpha_s + \frac{2}{3kT}\mu_s^2\right) \tag{2.25}$$

Pentru verificarea relațiilor (2.22)—(2.25), Luțki și colab. [147] au determinat frecvențele de absorbție ν(C—Cl) pentru CCl_4 și ν(O—H)$_{\text{neasoc}}$ pentru etanol în solvenți polari și nepolari. Datele obținute sînt prezentate în figura 2.5 și din ele rezultă într-adevăr că, în concordanță cu relațiile (2.22)—(2.25), frecvențele ν(C — Cl) și ν(O — H)$_{\text{neasoc}}$ descresc aproape liniar, iar deplasarea $\Delta\nu = \nu_d - \nu_g$ crește odată cu valoarea parametrului :

$$Y \equiv \bar{Z}\frac{I_s I_d}{I_s + I_d}\frac{\alpha_d}{\bar{R}^6}$$

Acest rezultat este confirmat și de numeroase date din literatură [140, 148]. Valabilitatea acestei corelații este confirmată și de abaterea de la liniaritate a valorilor ν sau $\Delta\nu$, atunci cînd este posibilă formarea legă-

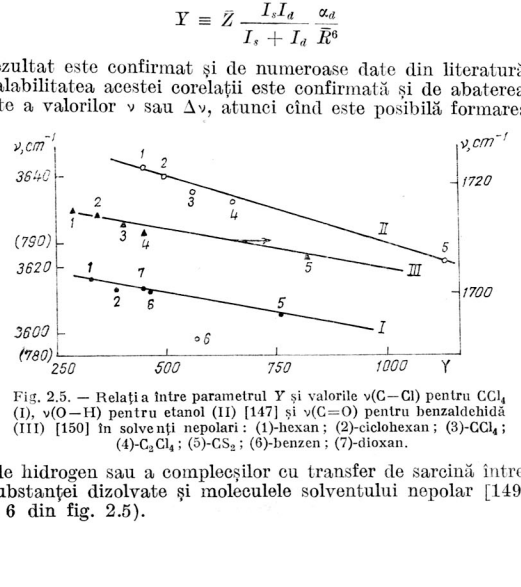


Fig. 2.5. — Relația între parametrul Y și valorile ν(C—Cl) pentru CCl_4 (I), ν(O—H) pentru etanol (II) [147] și ν(C=O) pentru benzaldehidă (III) [150] în solvenți nepolari : (1)-hexan ; (2)-ciclohexan ; (3)-CCl_4 ; (4)-C_2Cl_4 ; (5)-CS_2 ; (6)-benzen ; (7)-dioxan.

turilor de hidrogen sau a complecșilor cu transfer de sarcină între moleculele substanței dizolvate și moleculele solventului nepolar [149] (vezi punctul 6 din fig. 2.5).

Interacțiunile de dispersie și de inducție pot determina o micșorare însemnată a frecvențelor ν adesea la fel de mare ca în solvenții polari care nu formează complecși cu moleculele substanței dizolvate [149]. Cînd solvenții se abat substanțial de la relațiile (2.22) și (2.23), apare un indiciu că în sistem se formează complecși sau sînt prezente interacțiuni $\pi-\pi$ între moleculele substanței dizolvate și moleculele solvenților nepolari.

Aplicabilitatea relațiilor stabilite pentru valori medii ale parametrilor α_d, Z_d și $\bar{R}$ indică un caracter spațial și nu local al interacțiunii moleculelor în soluție. Caracterul spațial al interacțiunii poate fi explicat convingător, ținînd seama de faptul că deplasarea $\Delta\nu$ depinde de temperatură și de presiune. Într-adevăr, creșterea temperaturii determină o creștere considerabilă a distanței intermoleculare, $\bar{R}$, și prin urmare o scădere a valorii $\Delta\nu$ [150]. În mod firesc, creșterea presiunii determină o creștere a deplasării $\Delta\nu$ [142].

În cazul solvenților polari cu valori I_d și α_d apropiate, deplasările $\Delta\nu$ cresc aproape liniar odată cu raportul $\bar{Z}\mu_d^2/\bar{R}^6$, așa cum indică relațiile (2.24) și (2.25) (fig. 2.6).

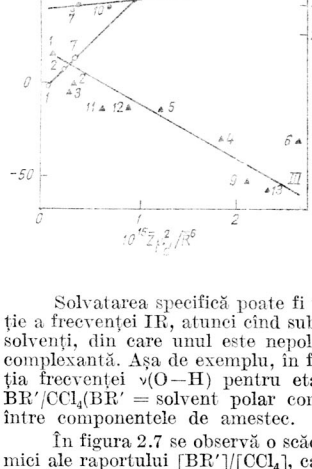


Fig. 2.6. — Variația deplasărilor $\Delta\nu=\nu_{CCl_4}-\nu_{BR'}$ pentru CCl_4 (I), $\Delta\nu$(OH) pentru *o*-nitrofenol (II) și $\Delta\nu=\nu_{BR'}-\nu_{CCl_4+BR'}$ pentru etanol (III) în funcție de raportul $\bar{Z}\mu_d^2/\bar{R}^6$ [147] în solvenți polari: (1)—$(C_2H_5)_2O$; (2)—C_4H_9Cl; (3)—$CH_3COOC_2H_5$; (4)—CH_3-NO_2; (5)—$(CH_3)_2CO$; (6)—CH_3CN; (7)—CH_3COOCH_3; (8)—$HCOOC_2H_5$; (9)—HCON$(CH_3)_2$; (10)—CH_3COCl; (11)—$HCOOCH_3$; (12)—$CH_3COC_2H_5$; (13)—$(CH_3)_2SO$.

Solvatarea specifică poate fi ușor recunoscută prin modul de variație a frecvenței IR, atunci cînd substanța se solvă într-un amestec de doi solvenți, din care unul este nepolar, iar altul este polar și are acțiune complexantă. Așa de exemplu, în figura 2.7 [147, 151] se prezintă variația frecvenței ν(O—H) pentru etanol și *p*-nitrofenol în amestecuri de BR'/CCl_4(BR' = solvent polar complexant) cu concentrație variabilă între componentele de amestec.

În figura 2.7 se observă o scădere rapidă a frecvenței ν_{max}, la valori mici ale raportului $[BR']/[CCl_4]$, care este determinată de formarea legăturilor de hidrogen cu solventul polar. Cotul de pe curbă este determinat de creșterea treptată a numărului de molecule Z ale solventului polar care pătrund în prima sferă de solvatare a complexului, de unde pleacă

moleculele solventului nepolar. Variația ulterioară neinsemnată a frecvenței, ν_{max}, este determinată de interacțiunea mai slabă a complexului cu moleculele solventului polar din sferele de solvatare mai îndepărtate.

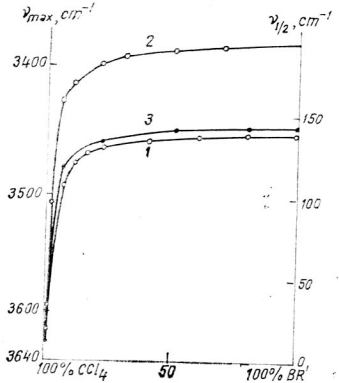


Fig. 2.7. — Relația între valorile ν_{max} și raportul concentrației solvenților pentru: (1)-etanol, BR' = $HCON(CH_3)_2$; (2)-etanol, BR' = $(CH_3)_2SO$; (3)-*p*-nitrofenol, BR' = CH_3NO_2 [147].

2.5.2. Deplasări în spectrele RMN

Metoda RMN protonică este una dintre cele mai folositoare și mai eficiente metode de identificare și de studiere a interacțiunilor moleculare. În spectrele RMN se vede ușor gradul de participare a protonului la diferite interacțiuni. În spectrele RMN deplasarea chimică, δ_H, a nucleului atomului de hidrogen este cauzată în general de următorii trei factori independenți [152]: starea stratului electronic al atomului de hidrogen dat, influența reciprocă a atomilor și grupărilor funcționale învecinate din moleculă și influența interacțiunilor moleculare cu solventul.

La trecerea din starea gazoasă în starea condensată a substanței deplasarea chimică δ_H(A—H) (pentru A = O, H, C, S etc.) suferă o variație însemnată. Variația $\Delta\delta_H$(A—H), determinată de influența solventului, constă din următoarele cinci componente [153—156]:

$$\Delta\delta_H(A—H) = \delta_{vol} + \delta_{an} + \delta_{disp} + \delta_{pol} + \delta_{spec} \qquad (2.26)$$

În relația (2.26) termenul δ_{vol} reprezintă contribuția determinată de susceptibilitatea de volum diamagnetică a probei, δ_{an} contribuția datorată anizotropiei magnetice a moleculei solventului, δ_{disp} contribuția adusă de interacțiunea de dispersie între moleculele substanței dizolvate și ale solventului, δ_{pol} contribuția determinată de interacțiunea de polarizare a moleculelor, iar termenul δ_{spec} contribuția interacțiunii specifice între moleculele substanței dizolvate și cele ale solventului.

Cele mai multe lucrări publicate în prezent care tratează variația deplasării chimice sub influența mediului sînt consacrate studiului contribuției termenului δ_{spec}. Într-adevăr, termenul δ_{spec} este mult mai mare în raport cu ceilalți termeni din relația (2.26) și reprezintă o măsură a formării complecșilor între moleculele solutului și solvent.

Din cauză că în majoritatea cazurilor valoarea δ_{spec} depășește contribuția celorlalți termeni din relația (2.26), întreaga variație a deplasării chimice, $\Delta\delta_H$, cauzată de influența solventului, este atribuită adesea în întregime solvatării specifice, neglijînd acțiunile nespecifice, de cîmp, între moleculele solutului și cele ale solventului.

Prin calcule de mecanică cuantică, efectuate pentru a determina influența interacțiunii de dispersie asupra constantei de ecranare a atomului de hidrogen, s-a demonstrat [157] că forțele Van der Waals micșorează ecranarea și deplasarea semnalelor RMN spre cîmpuri mai slabe. Determinarea experimentală a valorii δ_{spec} întîmpină dificultăți deosebite. O metodă directă de separare a contribuției δ_{spec} constă în compararea deplasărilor chimice, δ_H, ale unor compuși nepolari (cu structuri apropiate) în stare gazoasă și în solvenți nepolari izotropi [158, 159]. Experiențele cu probe de gaz în practica RMN sînt însă dificile.

Pentru calculul teoretic al contribuției interacțiunii de dispersie în ecranarea magnetică a protonilor în soluție au fost propuse diferite modele (modelul dielectricului continuu [160, 161], modelul reticular [158], modelul statistic).

Valoarea termenului δ_{disp} a fost corelată de diverși autori cu o serie de parametri fizici, dar nu s-a obținut în general o concordanță satisfăcătoare între rezultatele teoretice și cele experimentale [158—174].

Efectul de polarizare apare atunci cînd una din componentele soluției este polară. Contribuția efectului de polarizare este în general mică și se exprimă prin relația [175]:

$$\delta_{pol} = \delta_{disp} \frac{2\mu_d^2}{3\alpha_d I_d} \tag{2.27}$$

în care μ_d este momentul de dipol permanent, α_d polarizabilitatea, iar I_d potențialul de ionizare al moleculei de solvent. În cazul moleculelor de solvent mici cu valori mari ale momentului de dipol permanent, valoarea contribuției δ_{pol} devine comparabilă ca mărime cu valoarea δ_{disp} [176].

Plecînd de la modelul cîmpului reactiv al lui Onsager [127], Linder și colab. [161] au propus pentru calcularea termenului δ_{pol} relația:

$$\delta_{pol} = -\text{const.} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + n^2}\right) \frac{\mu \cos \varphi}{2} \tag{2.28}$$

în care φ este unghiul între direcția momentului de dipol μ al substanței dizolvate și direcția legăturii C—H, n indicele de refracție al substanței, iar ε constanta dielectrică a solventului.

Luțki și Gordienko [177] au emis ipoteza că deplasarea chimică determinată de interacțiunea de cîmp, $\Delta(\delta_{disp} + \delta_{pol})$ este proporțională cu energia de atracție (potențialul London—Debye—Keesom) între molecula substanței dizolvate și molecula solventului. Rezultă de aici că în cazul soluțiilor diluate, cînd molecula substanței este înconjurată numai de molecule ale solventului, putem scrie relația (2.29), care reprezintă o însumare a relațiilor (2.15)—(2.17) [178]:

$$\Delta(\delta_{disp} + \delta_{pol}) \approx \frac{1}{R^6}\left(\frac{3}{2}\frac{I_d I_s}{I_d + I_s}\alpha_d\alpha_s + \mu_d^2\alpha_s + \mu_s^2\alpha_d + \frac{2}{3}\frac{\mu_d^2\mu_s^2}{kT}\right) \tag{2.29}$$

Relația (2.29) arată dependența între deplasarea chimică cauzată de interacțiunea de cîmp și proprietățile moleculelor substanței dizolvate

și solventului (α, μ, I). În relația (2.29) figurează de asemenea distanța intermoleculară, $\bar{R}$, un parametru important pentru moleculele care interacționează.

Din relația (2.29) rezultă că în cazul unei substanțe nepolare ($\mu_s = 0$) în solvenți nepolari ($\mu_d = 0$) cu valori I_d apropiate, adică atunci cînd este prezentă numai interacțiunea de dispersie între moleculele componentelor, este valabilă relația:

$$\Delta(\delta_H)_{disp} \sim \alpha_d / \bar{R}^6 \tag{2.30}$$

Pentru soluțiile formate dintr-o substanță nepolară sau polară în solvenți polari cu valori I_d, α_d și $\bar{R}$ apropiate se poate scrie o relație de forma [177, 179]:

$$\Delta\delta_H(A-H) \sim \mu_d^2 / \bar{R}^6 \tag{2.31}$$

Verificarea relațiilor (2.30) și (2.31) a fost făcută de Gordienko [179] pe un material experimental vast obținut de diverși autori. În figura 2.8 este prezentată dependența liniară a valorilor $\Delta\delta$(C—H) din

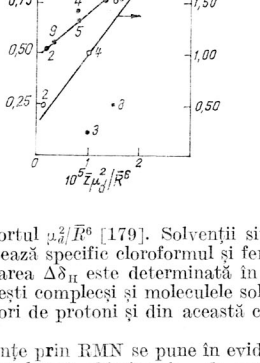


Fig. 2.8. — Dependența deplasări $\Delta\delta_H = (\delta_H)_{BR'} - (\delta_H)_{CCl_4+BR'}$ de raportul $\bar{z}_i \mu_d^2 / \bar{R}^6$: δ(OH) pentru cloroform (I) și δ(OH) pentru fenol (II); BR': (1)—CCl_4, (2)—$(C_2H_5)_2O$, (3)—n-C_4H_9Cl, (4)—$(CD_3)_2CO$, (5)—$CH_3COC_2H_5$, (6)—$HCON(CH_3)_2$, (7)—$(CD_3)_2SO$, (8)—CH_3NO_2, (9)—$CH_3COOC_2H_5$ [179].

cloroform și $\Delta\delta$(O—H) din fenol de raportul $\mu_d^2 / \bar{R}^6$ [179]. Solvenții situați pe cele două drepte în figura 2.8 solvatează specific cloroformul și fenolul prin formare de complecși H, iar valoarea $\Delta\delta_H$ este determinată în realitate de interacțiunea de cîmp între acești complecși și moleculele solventului. Solvenții 3 și 8 sînt slabi acceptori de protoni și din această cauză se abat de la relația liniară.

Solvatarea specifică a unei substanțe prin RMN se pune în evidență mult mai ușor, urmărind dependența deplasării chimice, δ_H, de concentrația unui solvent complexant într-un solvent inert, așa cum se indică în figura 2.9 [179]. În figură, curba I, creșterea rapidă a deplasării chimice, δ_H, la concentrații mici de acetonă deuterată în CCl_4 corespunde complexării fenolului prin legături de hidrogen, avînd loc o dezecranare puternică a protonului hidroxilic. Cotul de pe curbă indică formarea primului strat de solvatare a complexului H din molecule de acetonă deuterată

prin îndepărtarea treptată a moleculelor de CCl_4, iar porțiunea de creștere lentă a curbei corespunde interacțiunii mai slabe a complexului H cu moleculele de acetonă din sferele de solvatare mai îndepărtate.

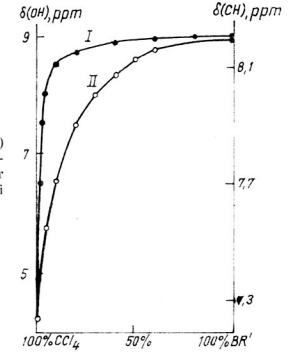


Fig. 2.9. — Dependența valorilor δ(OH) pentru fenol (I) și δ(CH) pentru cloroform (II) de raportul concentrațiilor CCl_4 și BR': BR': $(CD_3)_2CO$ (I) și $HCON(CH_3)_2$ (II) [179].

2.5.3. Deplasări în spectrele electronice

2.5.3.1. *Influența solvenților asupra spectrelor electronice prin forțe Van der Waals.* Influența solvenților asupra spectrelor electronice (ν_{max} și tăria oscilatorului *f*) a fost studiată în diverse lucrări [180—183]. Pentru evaluarea cantitativă a frecvenței, ν_{max}, se folosesc frecvent relații care conțin constanta dielectrică, ε, și indicele de refracție, *n*, [183, 184].

Deplasarea frecvenței, $\Delta\nu$, se poate exprima prin relația [185]:

$$\Delta\nu = -cf\frac{n^2-1}{2n^2+1} \tag{2.32}$$

în care *f* este tăria oscilatorului, *c* o constantă, iar *n* indicele de refracție al solventului.

Bayliss și Rae [186], bazîndu-se pe principiul Frank—Kondon, au propus o schemă generală de influență a solventului asupra spectrelor electronice, care cuprinde calitativ principalele interacțiuni moleculare. După acești autori, deplasarea absorbției substanței în soluție în raport cu spectrul vaporilor săi este determinată de diferența energiei de interacțiune a moleculei cu vecinii săi în starea fundamentală și în starea excitată electronic.

Raundino și colab [187] au efectuat o analiză teoretică de influență dipol-dipol asupra spectrelor electronice ale substanțelor în soluție. Folosind un model electrostatic simplu, acești autori au obținut relații care leagă deplasarea frecvenței în spectrele de absorbție și emisie cu constanta dielectrică și cu indicele de refracție al solventului.

Liptay [188] a elaborat o teorie de influență a interacțiunilor Van der Waals asupra spectrelor electronice, plecînd de la concepții semicla-

sice și mecanic-cuantice; ambele interpretări conduc la rezultate care concordă calitativ.

La analiza datelor experimentale privind deplasarea spectrelor electronice se obțin date interesante dacă se folosește parametrul Z introdus de Kosower [189]. Folosind parametrul Z, care este o măsură a polarității solventului, Kosower a elaborat metode de determinare a energiei legăturilor de hidrogen și a momentului de dipol în starea excitată, plecînd de la date spectrale.

Bahșiev [184, 190] a elaborat o teorie cantitativă a deplasării spectrelor electronice sub acțiunea forțelor moleculare universale. După acest autor, deplasarea spectrală, $\Delta\nu^0$, determinată de interacțiunile moleculare universale, se exprimă prin relația:

$$\Delta\nu^0 = C_1^a F(\varepsilon,\ n) \tag{2.33}$$

în care constanta C_1^a depinde de proprietățile moleculelor substanței dizolvate, iar funcția de interacțiune universală $F(\varepsilon, n)$ conține constanta dielectrică ε și indicele de refracție n al solventului:

$$F(\varepsilon,n) = \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n_D^2-1}{n_D^2+2}\right)\frac{2n^2+1}{n^2+2} + P\,\frac{n^2-1}{n^2+2} \tag{2.34}$$

Parametrul P din relația (2.34) depinde de variația polarizabilității moleculei substanței dizolvate în cursul excitării electronice.

Această metodă a fost folosită de Meister [191, 192] pentru a separa deplasarea $\Delta\nu^0$, determinată de interacțiunile moleculare universale, de deplasarea $\Delta\nu$, determinată de formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare.

Unii cercetători au încercat să coreleze intensitatea benzilor de absorbție cu influența solventului [193—197]. Astfel, Chako [194] a propus relația:

$$\frac{f_d}{f_{vap}} = \frac{(n^2+2)^2}{9n^2} \tag{2.35}$$

care a fost ulterior modificată [197]:

$$\frac{f_d}{f_{vap}} = \frac{(n^2+2)^2}{9n^2}\,\frac{E_d}{E_{vap}} \tag{2.36}$$

În relația (2.36) f_d și f_{vap} reprezintă tăria oscilatorului benzii de absorbție a substanței în soluție și în stare de vapori, E_d și E_{vap} energia de tranziție electronică a substanței în soluție și în stare de vapori, iar n indicele de refracție al solventului.

Se poate considera că relația (2.36) pentru o anumită tranziție electronică a moleculei substanței dizolvate în solvenți nepolari devine [198]:

$$f_d = \text{const.}\,\frac{(n^2+2)^2}{9n^2}\,E_d \tag{2.37}$$

Relația (2.37) a fost verificată în cazul azobenzenului, *o*-nitroanisolului și *p*-nitroanisolului în unii solvenți nepolari, așa cum se indică în figura 2.10 [198].

Este important de precizat că în solvenți nepolari tăria oscilatorului, f, variază liniar și cu raportul $\alpha_d/\bar{R}^6$, în care α_d este polarizabilitatea solventului, iar $\bar{R}$ distanța intermoleculară (fig. 2.11) [198].

Luțki și Șepel [193] au arătat că modelul lui Onsager permite deducerea prin metode clasice sau mecanic-cuantice a unor relații mai simple și mai accesibile pentru o verificare experimentală, dar el prezintă și

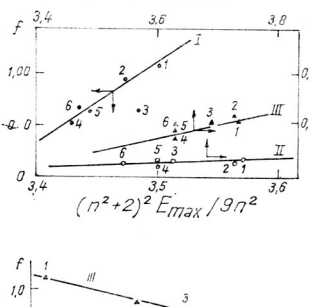


Fig. 2.10. — Dependența valorilor f de raportul $(n^2+2)^2 E_{max}/9n^2$ pentru benzile de absorbție ale azobenzenului (I), *o*-nitroanisolului (II) și *p*-nitroanisolului (III). Solvenți: (1) n-hexan; (2)-ciclohexan; (3)-CCl_4; (4)-*p*-xilen; (5)-mezitilen; (6)-benzen [198].

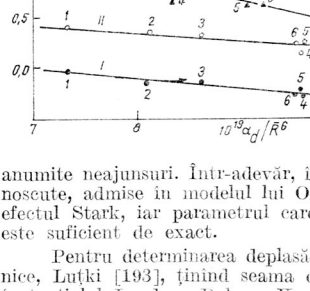


Fig. 2.11. — Dependența valorilor f ale benzilor de absorbție de raportul $\alpha_d/\bar{R}^6$ pentru *o*-nitroanisol (I), *p*-nitroanisol (II) și *p*-dimetilaminobenzaldehidă (III). Solvenți: (1)-n-hexan; (2)-ciclohexan; (3)-CCl_4; (4)-*p*-xilen; (5)-mezitilen, (6)-benzen [198].

anumite neajunsuri. Într-adevăr, în afară de unele aproximații bine cunoscute, admise în modelul lui Onsager, în funcțiile universale lipsește efectul Stark, iar parametrul care determină dimensiunea cavității nu este suficient de exact.

Pentru determinarea deplasării frecvenței, $\Delta\nu$, în spectrele electronice, Luțki [193], ținînd seama de energia de interacțiune moleculară (potențialul London—Debye—Keesom), a propus în cazul substanțelor nepolare sau polare în solvenți nepolari următoarea relație:

$$\Delta\nu = \bar{Z}\bar{\varphi}\left\{\left[\left(\frac{A}{I_d^{fun}+I_s^{fk}} - \frac{B}{I_d^{fun}+I_s^{fun}}\right) + C\right]\frac{\alpha_d}{\bar{R}^6}\right\} \qquad (2.38)$$

iar pentru solvenții polari — relația:

$$\Delta\nu = \bar{Z}\bar{\varphi}\left\{\left[\left(\frac{A}{I_d^{fun}+I_s^{fk}} - \frac{B}{I_d^{fun}+I_s^{fun}}\right) - C\right]\frac{\alpha_d}{\bar{R}^6} + D\frac{\mu_d^2}{\bar{R}^6}\right\} \qquad (2.39)$$

în care $\bar{\varphi}$ este corecția de neadditivitate a interacțiunilor moleculare și de imprecizie a relațiilor incluse în potențial, iar A, B, C și D sînt constante; mărimile I, α, μ, $\bar{Z}$ și $\bar{R}$ au aceeași semnificație ca în relația

(2.21), iar indicii „fun" și „fk" se referă la starea fundamentală respectiv la starea Frank—Kondon.

Pentru valorile I_d^{fun} apropiate și produsul $\bar{Z}\bar{\varphi}$ constant, în absența reacțiilor de complexare între moleculele componenților, în solvenți nepolari $\Delta\nu \sim \alpha_d/\bar{R}^6$, iar pentru valori $\bar{R}$ și α_d apropiate în solvenți polari $\Delta\nu \sim \mu_d^2/\bar{R}^6$.

Relațiile (2.38) și (2.39) au fost verificate de Luțki [208] și Bociarova [198]. În figura 2.12 [198] este prezentată dependența liniară a energiei de tranziție electronică, E_{max}, de raportul $\alpha_d/\bar{R}^6$ pentru azobenzen

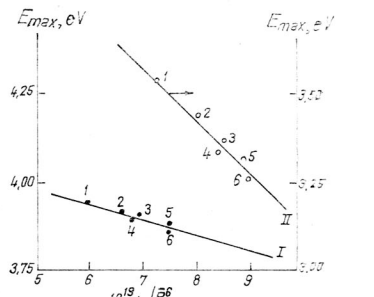


Fig. 2.12. — Dependența valorilor E_{max} de raportul α_d/R^6 în cazul tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ la azobenzen (1) și tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$ la *p*-nitrodimetilanilină (II). Solvenți: (1)-hexan; (2)-ciclohexan; (3)-CCl_4; (4)-*p*-xilen; (5)-mezitilen; (6)-benzen [198].

($\pi \rightarrow \pi^*$) și *p*-nitrodimetilanilină ($n \rightarrow \pi^*$) în unii solvenți nepolari. Scăderea valorilor energiei de tranziție odată cu creșterea polarizabilității, α_d, a solventului arată că stările excitate ale moleculelor de azobenzen și *p*-nitrodimetilanilină sînt mai polare și mai bine stabilizate de solvenții mai polarizabili.

În figura 2.13 [198] este reprezentată dependența liniară a valorilor E_{max} de raportul $\mu_d^2/\bar{R}^6$ pentru *p*-nitrodimetilanilină ($n \rightarrow \pi^*$) și *p*-dimetilaminobenzaldehidă ($n \rightarrow \pi^*$) în solvenți polari. Se observă că valorile energiilor de tranziție, E_{max}, scad odată cu creșterea momentului de dipol,

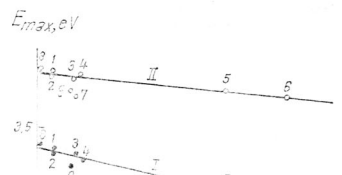


Fig. 2.13. — Dependența valorilor E_{max} de raportul $\mu_d^2/\bar{R}^6$ pentru tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ la *p*-nitrodimetilanilină (I) și *p*-dimetilaminobenzaldehidă (II). Solvenți: (1)—$(C_2H_5)_2O$; (2)—$(C_2H_5)_2NH$; (3)—n-C_6H_6Cl; (4)—CH_3COOCH_3; (5)—$HCON(CH_3)_2$; (6)—$(CH_3)_2SO$; (7)—*izo*-C_3H_7OH; (8)—$N(C_2H_5)_3$; (9)—n-C_3H_7OH [198].

μ_d, al solventului, deoarece stările excitate ale celor două substanțe, fiind mai polare decît stările fundamentale, sînt stabilizate mai bine de solvenții mai polari.

Luțki și colab. [199] au arătat că relațiile $E_{max} = f(\alpha_d/\bar{R}^6)$ pentru solvenții nepolari și $E_{max} = f(\mu_d^2/\bar{R}^6)$ pentru solvenții polari sînt liniare și în cazul sistemelor conjugate extinse de tipul $O_2N-Z-NR_2$, în care Z este o grupare aril cu un număr variabil de electroni π.

Corelarea deplasării spectrelor electronice, $\Delta\nu$, cu energia de interacțiune moleculară în soluție (potențialul London—Debye—Keesom) are o importanță deosebită [193]. Într-adevăr, această teorie este mai completă și mai explicită în raport cu altele, deoarece ține seama de principalele proprietăți moleculare ale substanțelor dizolvate și solventului (I, α, μ), precum și de parametrii de structură moleculară ai soluției ($\bar{Z}$, $\bar{R}$). Meritul teoriei constă și în faptul că prevede sensul de deplasare a spectrelor sub acțiunea temperaturii și presiunii, factori care determină variația distanței intermoleculare, $\bar{R}$.

2.5.3.2. *Influența legăturilor de hidrogen asupra spectrelor electronice.* Influența complecșilor H asupra spectrelor electronice nu este studiată suficient. Unii autori [200—203] consideră că variația ΔE_{max} în procesul de complexare include diferența de energie între starea excitată și starea fundamentală a legăturii de hidrogen. După o altă concepție mai răspîndită [204, 205] variația ΔE_{max} reprezintă suma energiei de interacțiune Van der Waals, ΔE_1, și energiei de formare a complexului H, ΔE_2; în unele condiții predomină efectul interacțiunii moleculare universale, iar în altele efectul legăturilor de hidrogen.

Încercările de a calcula cele două valori, ΔE_1 și ΔE_2, cu ajutorul funcțiilor universale [191 ,192] au avut ca rezultat obținerea unor relații greoaie și insuficient de exacte.

Ținînd seama de aproximațiile care se fac la deducerea funcțiilor universale din modelul lui Onsager și de faptul că moleculele solventului reacționează cu complexul H și nu cu moleculele separate ale substanței dizolvate [206], Luțki și Bociarova [207] au studiat influența complexului H asupra spectrelor de absorbție electronice cu ajutorul energiei de interacțiune moleculară [193]. În acest mod, s-a constatat că la substanțele lipsite de grupări donoare de protoni, cît și la substanțe care pot forma legături de hidrogen, valoarea E_{max} descrește liniar în solvenți nepolari cînd crește raportul $\alpha_d/\bar{R}^6$ și în solvenți polari cînd crește raportul $\mu_d^2/\bar{R}^6$. Acest rezultat arată o pondere predominantă a valorii ΔE_1 și nu a valorii ΔE_2, cauzată de formarea complexului H. Bociarova [198] a propus metode pentru calculul separat al valorilor ΔE_1 și ΔE_2 care se includ în variația ΔE_{max}.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Pogany și M. Banciu, „Metode fizice în chimia organică", Edit. științifică, București, 1972, p. 159 și 324; P. Courtot, J. Le Saint și N. Platzer, *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 3281.
2. G. Briegleb, „Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe", Springer Verlag, Berlin, 1961; L. J. Andrews și R. M. Keefer, „Molecular Complexes in Organic Chemistry", Holden-Day, Inc., San Francisco, London, Amsterdam, 1964.
3. M. Szwarc (redactor), „Ioni i ionnie pari v organiceskih reakțiah", vol. 1, Mir, Moskva, 1975. 3a. J. Smid, „Spektralnoe issledovanie ravnovesia ionnih par", p. 98—166; 3b. W. F. Edgell, „Issledovanie ionov i ionnih par metodami infrakrasnoi spektroskopii i kombinaționnogo rasseiania", p. 170—194; 3c. J. H. Sharp și M. C. Symons, „Issledovanie ionnih par metodom elektronnogo paramagnitnogo rezonansa", p. 196—286; 3d. M. Szwarc, „Issledovanie solvatații ionov i ionnih par metodom iadernogo magnitnogo rezonansa", p. 340—348.

4. G. A. Olah și C. P. Pittman Jr., „Spektroscopiceskie svoistva alkilcarbonievih ionov v rastvorah silnih kislot", în S. G. Cohen, A. Streitwieser Jr., R. W. Taft și V. Gold, „Novie problemi fizieeskoi organieeskoi himii", Mir, Moskva, 1969, p. 338—367.
5. C. Agami și M. Caillot, *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 1990.
6. C. Reichardt, „Effets de solvent en chimie organique", Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 149—151.
7. B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. France*, **1965**, 2069.
8. L. J. Bellamy, H. E. Halam și R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1120(1958); L. J. Bellamy și R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 14(1959).
9. M. M. Bottreau, M. M. Gerlier și E. Gray, *J. Phys. et Radium*, **19**, 552(1958).
10. K. J. Morgan și N. Unwin, *J. Chem. Soc.*, B. **1967**, 1336.
11. C. Agami, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 2033.
12. J. M. Williams și M. Kreevoy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5499(1968).
13. H. A. Staab, „Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1964, p. 336 și 385—393.
14. R. N. Jones și C. Sandorfy, „The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure", în A. Weissberger, „Technique of Organic Chemistry", Interscience, New York, London, 1956, vol. 9, p. 338.
15. L. J. Bellamy, „The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, 1959.
16. L. P. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2492(1952).
17. A. B. H. Cole și P. R. Jefferies, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4391.
18. W. Gordy și S. C. Stanford, *J. Chem. Phys.*, **8**, 170(1940).
19. W. Gordy și S. C. Stanford, *J. Chem. Phys.*, **9**, 201(1941).
20. S. Searles, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4917(1956).
21. M. Tamres, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3983(1954).
22. L. Singul și A. A. Ignatieva, *Optika i spectroskopia*, **24**, 535(1968).
23. R. West, L. S. Whatley și K. J. Lake, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 761(1961).
24. C. Quivoron și J. Neal, *C. r. Acad. Sci.*, **259**, 1845(1964).
25. J. Lauransan și P. Pineau, *J. Chim. Phys.*, **65**, 1938(1968).
26. P. V. Huong, Teză de doctorat, Bordeaux, 1963.
27. P. V. Huong, *Rev. Inst. Fr. Petrole*, **18**, 1(1963).
28. S. C. Stanford și W. Gordy, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1094(1941).
29. G. C. Pimentel și A. L. McClellan, „The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco, 1960.
30. M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, **61**, 245(1964).
31. L. J. Bellamy, C. Eglington și J. Morman, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4762.
32. P. Chandalon și B. P. Susz, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 697(1958).
33. B. P. Susz și J. J. Wuhrman, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 971(1957).
34. D. Cook, *Canad. J. Chem.*, **37**, 48(1959).
35. G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi și E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2733(1962).
36. A. Hantzsch, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **55**, 953(1922).
37. W. West și A. L. Gedes, *J. Phys. Chem.*, **68**, 837(1964).
38. S. Basu și P. O. Löwdin, „Advances in Quantum Chemistry", Academic Press, New York, London, 1964, vol. 1, p. 145.
39. W. Liptay, în O. Sinanoglu, „Modern Quantum Chemistry, Istambul Lectures", Academic Press, New York, London, 1965, partea a doua, p. 173; *Z. Naturforsch.*, **20a**, 1441(1965); **21a**, 1605(1966).
40. N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.*, **18**, 292(1950); N. S. Bayliss și E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1002(1954); E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, **61**, 562(1957).
41. Y. Ooshika, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 594(1954); *Chem. Zbl.*, **1956**, 9083.
42. H. C. Longuet-Higgins și J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **27**, 192(1957).
43. O. E. Weigang, *J. Chem. Phys.*, **33**, 892(1960); O. E. Weigang și D. D. Wild, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1180(1962).
44. M. Răileanu et al., *Rev. Roumaine Chim.*, **29**, 429(1984).
45. M. Klessinger și W. Lüttke, *Chem. Ber.*, **99**, 2136(1966); M. Klessinger, *Tetrahedron*, **22**, 3355(1966).
46. M. M. Davies și H. B. Hetzer, *Anal. Chem.*, **38**, 451(1966).
47. W. Foerst, „Optische Anregung organischer Systeme", Al 2-lea simpozion international de coloranți, aprilie 1964, Verlag Chemie, Weinheim, 1966; a) W. Liptay, „Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden und die chemisch-physikalischen Grundlagen", p. 263; b) E. Lippert, „Die Medienabhängigkeit *der Fluoreszenzfarbe*", p. 342; c) G. Briegleb, „Lösungsmittelabhängigkeit der Lichtabsorbtion und -emission und Elektronen Donator-Acceptor-Wechselwirkung", p. 391; d) A. Schweig, K. Dimroth și H. Kuhn, „Zur Ursache der Solvatochromie des Pyridinium-cyclopentadien-ylids", p. 101, 765.
48. E. Lippert, *Angew. Chem.*, **73**, 695(1961); J. Czekalla, *Chimia*, **15**, 26(1961).

49. E. Lippert, *Z. Elektrochem. Bunsenges. physik. Chem.*, **61**, 962(1957).
50. S. Hünig et al., *Liebigs Ann. Chem.*, **592**, 161(1955); **636**, 32(1960); **690**, 9(1965).
51. K. Dimroth, *Angew. Chem.*, **60**, 70(1948); *Chem. Zbl.*, **1954**, 9481; *Chimia*, **15**, 80(1961).
52. A. I. Kiprianov, *Uspehi Him.*, **29**, 1336(1960).
53. L. S. G. Brooker in CEK, Mees și T. H. James, „The Theory of the Photographic Process, ed. a 3-a New York, London, 1966, cap. 2, p. 198 și 219; *Chimia*, **15**, 87(1961).
54. Th. Forster, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.*, **45**, 548(1939).
55. W. T. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5359(1951).
56. J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **25**, 80(1956); **34**, 862(1961).
57. C. Reichardt, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 429; *Liebigs Ann. Chem.* **715**, 74(1968).
58. G. J. Brealey și M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4462(1955).
59. W. L. Dilling, *J. Org. Chem.*, **31**, 1045(1966).
60. E. Lippert, „Der Einfluss von Wasserstoffbrücken auf Elektronenspektren", in D. Hadzi și H. Thompson, „Hydrogen Bonding", Pergamon Press, London, New York, Los Angeles, 1959, p. 217.
61. N. S. Bayliss și E. G. McRae, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5803(1952).
62. D. P. Stevensen, G. M. Coppinger și J. W. Forbes, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4350(1961).
63. G. C. Pimentel și A. L. McClellan, „The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco, 1960.
64. M. Răileanu, Date nepublicate.
65. E. M. Kosower et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3253(1958); *Tetrahedron Letters*, **1965**, 4481; E. M. Kosower, „Molecular Biochemistry", McGraw Hill, New York, San Francisco, Toronto, London, 1962, p. 180—195.
66. E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3253(1958); *J. Chim. Phys.*, **61**, 230(1964).
67. E. M. Kosower, „An Introduction to Physical Organic Chemistry", Willey, New York, London, Sydney, 1968, p. 293—333.
68. C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **77**, 30(1965); *Angew Chem. internat. Edit.*, **4**, 29(1965).
69. C. Reichardt și K. Dimroth, *Fortschr. chem. Forsch.*, **11**, 1(1968).
70. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann și F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1(1963); K. Dimroth, C. Reichardt și A. S. Schweig, *Liebigs Ann. Chem.*, **669**, 95(1963); K. Dimroth și C. Reichardt, *Z. analyt. Chem.*, **215**, 344(1966).
71. L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Keseltine, P. W. Jenkins și L. L. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2443(1965).
72. C. Reichardt, „Lösungsmittel-Effekte in der organischer Chemie", Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Bergstr., 1969, p. 142.
73. K. Dimroth și C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **727**, 93(1969); C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **752**, 64(1971).
74. C. Reichardt și E. Harbusch, Date nepublicate.
75. J. Hormadaly și Y. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2843(1979).
76. Z. B. Maksimovici, C. Reichardt și A. Spiric, *Z. Anal. Chem.*, **270**, 100(1974).
77. K. Dimroth și C. Reichardt, *Z. Anal. Chem.*, **215**, 344(1966).
78. C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **91**, 119(1979).
79. T. M. Krygowski și W. R. Fawcett, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2143(1975); *Austr. J. Chem.*, **28**, 2115(1975); *Canad. J. Chem.*, **54**, 3283(1976).
80. I. A. Koppel și V. A. Palm, *Reakt. Sposob. Org. Soedin.*, **8**, 291(1971); *Organic Reactivity*, **8**, 296(1971).
81. H. Langhals, *Nouveau J. Chim.*, **5**, 97(1981).
82. H. Langhals, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **305**, 26(1981).
83. H. Langhals, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **310**, 427(1982).
84. K. H. Hausser, Proc. Xth. Colloquium Internationale, College Park, 1962, p. 708—718.
85. G. E. Pake și T. R. Tuttle, *Physic. Review Letters*, **3**, 423(1959).
86. „Handbook of Chemistry and Physics", p. 2262, 44th ed., The Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, 1962.
87. J. S. Hyde și H. W. Brown, *J. Chem. Phys.*, **37**, 368(1962).
88. Y. Deguchi și H. Nishiguchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 1366(1965); *Chem. Abstr.*, **64**, 2891a(1966); K. Mukai, H. Nishiguchi, K. Ishitzu, Y. Deguchi și H. Takak, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2731(1967).
89. G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire și A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. France*, **1965**, 444; P. B. Ayscough și F. P. Sergent, *J. Chem. Soc. (London)*, **B, 1966**, 907.
90. E. W. Stone și A. H. Maki, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1944(1962); *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 454(1963).
91. P. Ludwig, T. Layloff și R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4568(1964).
92. K. Scheffler și H. B. Stegmann, *Z. phys. Chem.*, **44**, 353(1965).
93. B. R. Knauer și J. J. Napier, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4395(1976).
94. J. Gendell, J. H. Freed și G. K. Fraenkel, *Z. Chem. Phys.*, **37**, 2832(1962).
95. F. Gerson, „Hochauflösende ESR — Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim, 1967, p. 30—33 și 173—176.

96. G. E. Maciel și J. J. Natterstad, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2752(1965).
97. H. A. Christ și P. Diehl, *Helv. Phys. Acta*, **36**, 170(1963).
98. E. Lippert, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **67**, 267(1963).
99. C. M. Huggins și G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1244(1955).
100. G. S. Korinec și W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.*, **35**, 1157(1957).
101. I. W. Reeves și W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.* **35**, 251(1957).
102. G. Mavel, *J. Chim. Phys.*, **1964**, 182.
103. M. Martin, Teză de doctorat, Paris, 1962.
104. M. Martin, *Ann. Phys.*, **7**, 35(1962).
105. T. Cuvigny și H. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, **1964**, 2000.
106. H. Normant, *Angew. Chem.*, **79**, 1029(1967).
107. J. A. Pople, W. G. Schneider și H. J. Berstein, „High Resolution NMR", McGraw Hill, New York, 1959, cap. 15.
108. J. J. Delpuech, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 1624.
109. J. Ronayne și O. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, **B, 1967**, 540.
110. P. Laszlo, „Progress in NMR Spectroscopy", vol. III, cap. 6, Pergamon Press, Oxford, 1967.
111. C. Agami și M. Andrac-Taussig, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 952.
112. C. Agami și C. Prevost, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 4467.
113. A. Saupe, *Angew. Chem.*, **80**, 99(1968).
114. H. Spiesecke și J. Bellion-Jourdan, *Angew. Chem.*, **79**, 475(1967).
115. A. Saupe, *Molecular Crystals*, **1**, 527(1966).
116. G. Englert și A. Saupe, *Molecular Crystals*, **1**, 503(1966).
117. J. H. Swinehart și H. Taube, *J. Chem.-Phys.*, **37**, 1579(1962); J. H. Swinehart, T. E. Rogers și H. Taube, *J. Chem. Phys.*, **38**, 398(1963).
118. A. Fratiello și D. P. Miller, *Mol. Phys.*, **11**, 37(1966).
119. R. E. Schuster și A. Fratiello, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1554(1967).
120. S. Thomas și W. L. Reynolds, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3148(1966).
121. D. Nicholls și M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2727(1967).
122. A. Fratiello și E. G. Christie, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 306(1965).
123. J. F. Hinton, L. S. McDowell și E. S. Amis, *Chem. Comm.*, **1966**, 776.
124. R. N. Butler, E. A. Phillpott și M. C. R. Symons, *Chem. Comm.*, **1968**, 371.
125. J. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **4**, 592(1936).
126. E. Bauer și M. Magat, *J. Phys. Radium*, **3**, 319(1938).
127. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 371(1963).
128. A. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.*, **A255**, 1280(1960).
129. A. Allerhand și P. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 371(1963).
130. R. Green, „Hydrogen Bonding by C—H Groups", London, 1974, p. 163.
131. P. D. Lark, B. J. Orr și G. R. Rhoads, *Austral J. Chem.*, **28**, 1417(1975).
132. A. D. E. Pullin, *Spectrochim. Acta*, **16**, 12(1960).
133. A. Buckingham, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 123(1970).
134. V. Bekarek și M. Knopova, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **42**, 1976(1977).
135. G. Caldow și H. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, **A254**, 1(1960).
136. L. J. Bellamy, *Spectrochim. Acta*, **14**, 192(1959).
137. L. J. Bellamy și R. L. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, **A254**, 119(1960).
138. L. J. Bellamy, „Novie dannie po IK-spektram slojnih molekul", Moskva, Mir, 1971,
139. M. Horak și J. Pliva, *Spectrochim. Acta*, **21**, 919(1965).
140. M. Horak, J. Moravec și J. Pliva, *Spectrochim. Acta*, **21**, 919(1965).
141. A. E. Lutki, V. V. Prejdo, L. I. Degtereva și V. G. Gordienko, *Uspehi Him.*, **51**, 1398. (1982).
142. A. Benson și G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1164(1957).
143. E. Wiederkehr și H. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **28**, 311(1958).
144. A. E. Lutki și L. I. Degtereva, *Jurnal Fiz. Him.*, **53**, 1073(1979).
145. A. E. Lutki, V. S. Klimenko și E. M. Obuhova, *Jurnal Fiz. Him.*, **52**, 955(1978).
146. A. E. Lutki, V. S. Klimenko și M. O. Obuhova, *Jurnal Fiz. Him.*, **52**, 961(1978).
147. A. E. Lutki, L. I. Degtereva și V. G. Gordienko, *Jurnal Obșcei Him.*, **49**, 1363(1979).
148. A. E. Lutki și V. G. Gordienko, *Jurnal Fiz. Him.*, **51**, 2717(1977).
149. J. G. David și H. E. Hablam, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 593(1967).
150. E. Osawa și Z. Yoshida, *Spectrochim.-Acta*, **23A**, 2029(1967).
151. L. I. Degtereva, *Teză de doctorat*, Universitatea din Harkov, 1979.
152. J. Emslie et al., „Spektroskopia IMR visokogo razreșenia", vol. 2, Moskva, Mir, 1962.
153. A. Buckingham, *Canad. J. Chem.*, **38**, 300(1960).
154. M. J. Formann, *Nucl. Magn. Resonance*, **5**, 292(1976).
155. M. J. Formann, *Nucl.Magn. Resonance*, **6**, 233(1977).
156. V. A. Pestunovici, S. A. Tandura et al., *Izv. AN SSSR, Ser. him.*, **11**, 2653(1978).
157. T. Marshall și J. Pople, *Mol. Phys.*, **3**, 339(1960).

158. H. Bernstein și N. Raynes, Report presented on the NMR Symposium, Colorado, Boulder 1962, p. 92.
159. W. Raynes, A. Buckingham și H. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3481(1962).
160. B. Howard, B. Linder și M. Emerson, *J. Chem. Phys.*, **36**, 485(1962).
161. B. Linder, *J. Chem. Phys.*, **35**, 371(1961).
162. N. Lumbroso, T. Wu și B. Dayley, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2469(1963).
163. A. Botner-By, *J. Mol. Spectr.*, **5**, 52(1960).
164. T. Marshall și I. Pople, *Mol. Phys.*, **1**, 199(1958).
165. F. London, *Z. Phys. Chem.*, **B11**, 222(1930).
166. B. Linder, *J. Chem. Phys.*, **33**, 668(1960).
167. V. Senthilnathan și S. Singh, *Chem. Phys. Letters*, **21**, 148(1973).
167. V. Senthilnathan și S. Singh, *Chem. Phys. Letters*, **21**, 148(1973).
168. A. Buckingham și J. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1173(1955).
169. F. Rummens și H. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2971(1965).
170. F. Rummens, W. Raynes și H. Bernstein, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2111(1968).
171. Ed. Malinowsky și P. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4193(1970).
172. Ed. Malinowsky, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3160(1971).
173. Ed. Malinowsky, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1207(1971).
174. Ed. Malinowsky, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3971(1971).
175. N. Mataga, H. Kolfu și M. Kolzumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 690(1956).
176. F. H. Rummens, *Canad. J. Chem.*, **54**, 254(1976).
177. A. E. Lutki și V. G. Gordienko, *Jurnal Fiz. Him.*, **51**, 2717(1977).
178. J. Hirschfelder et al., „Molekuliarnaia teoria gazov i jidkostei", Moskva, 1961, p. 560.
179. V. G. Gordienko, Teză de doctorat, Universitatea din Harkov, 1978.
180. T. Matsuo, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1819(1968).
181. H. Joffe și M. Orchin, „Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", New York, Willey, 1962, p. 380.
182. H. Suzuki, „Electronic Absorbtion Spectra and Geometry of Organic Molecules", New York, Acad. Press, 1967, p. 420.
183. N. Mataga și T. Kubota, „Molecular Interactions and Electronic Spectra", Ed. Marcel Dekker, New York, 1970, p. 480.
184. N. G. Bahșiev, „Spektroskopia mejmolekuliarnih vzaimodeistvii", Leningrad, Nauka, 1972, p. 263.
185. N. Bayliss, *J. Chem. Phys.*, **18**, 292(1950).
186. N. Bayliss și E. Rae, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1002(1954).
187. Z. Raundino, F. Zuccarello și G. Bueni, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* II, **76**, 490(1980).
188. W. Liptay, *Z. Naturforsch.*, **20A**, 1441(1965).
189. E. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3253(1958).
190. N. G. Bahșiev, Teză de doctorat, Universitatea din Leningrad, 1965.
191. T. G. Meister, *Optika i spektr.*, **30**, 220(1971).
192. T. G. Meister, *Optika i spektr.*, **30**, 684(1971).
193. A. E. Lutki și V. Șepel, *Optika i spektr.*, **40**, 263(1976).
194. N. Q. Chako, *J. Chem. Phys.*, **2**, 644(1934).
195. J. Schleyer, *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 933(1953).
196. N. Bayliss și G. Willis-Jonson, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 551(1968).
197. T. Abe, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **43**, 625(1970).
198. V. V. Bociarova, Teză de doctorat, Universitatea din Harkov, 1976.
199. A. E. Lutki, V. V. Bociarova și Z. M. Kanevskaia, *Jurnal Obșcei Him.*, **45**, 2731(1975).
200. J. Murell, „The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules", London, Willey, 1963, p. 360.
201. J. Pimentel și O. McClellan, „Vodorodnaia sviaz", Moskva, Mir, 1964, p. 408.
202. G. Jamaguchi, J. Kakinoki și H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 526(1967).
203. I. Petrov și V. Soptroianov, *Glasnik Hem. Drujstva*, **32**, 389(1967).
204. J. H. Utley, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3252.
205. D. B. Pearson, *Proc. Chem. Soc.*, **78**, 350(1962).
206. A. E. Lutki, *Jurnal Fiz. Him.*, **47**, 2306(1973).
207. A. E. Lutki și V. V. Bociarova, *Jurnal Obșcei Him.*, **45**, 2724(1975).
208. A. E. Lutki, V. V. Bociarova și M. R. Kreslavski, *Jurnal Obșcei Him.*, **45**, 2276(1976).
209. A. A. Bothner-By și R. E. Glick, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1651(1957).
210. A. A. Bothner-By și R. E. Glick, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1647(1957).
211. I. Pogany și M. Banciu, „Metode fizice în chimia organică", Edit. științifică, București, 1972, p. 297—304.
212. P. Laszlo, *Progress in NMR Spectroscopy*, **3**, 231(1967).
213. M. Jaquet și P. Laszlo, in „Influence of Solvents on Spectroscopy", Ed. M. R. J. Dack, Willey, New York, 1975, p. 243.
214. A. T. Balaban și M. Gheorghiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **23**, 1065(1978).

3. ROLUL SOLVENȚILOR ÎN SINTEZA ȘI ÎN STABILITATEA SUBSTANȚELOR COMPLEXE

3.1. Forța motoare a reacțiilor de complexare

Există un mare număr de complecși care rezultă prin gruparea sau coordinarea în jurul unui ion central a mai multor molecule neutre sau ioni de semn contrar. Moleculele și ionii care se coordinează în jurul ionului central se numesc liganzi. Numărul liganzilor care intră în sfera de coordinare reprezintă numărul de coordinare al ionului central. În funcție de anumite condiții numărul de coordinare variază între 2 și 8, dar cel mai frecvent el are valoarea 4 sau 6. Substanțele complexe pot fi neutre sau ionice, iar la cele ionice este complexat anionul sau cationul, așa cum rezultă din următoarele exemple:

$$[Cr(NH_3)_3Cl_3] \qquad [Cr(NH_3)_6]^{3+} \qquad [Cr(NH_3)_2Cl_4]^-$$

Forța motoare a reacțiilor de complexare rezidă în tendința de stabilizare a ionului central prin coordinarea unor liganzi. Într-adevăr, un cation oarecare, coordinînd liganzi donori de perechi de electroni, își reface parțial populația sa de electroni și devine mai stabil [1]. Astfel, s-a demonstrat prin calcule de mecanică cuantică că la ionul central de nichel din anionul NiF_3^-, datorită complexării, sarcina efectivă scade de la +2 la 1,82. S-a arătat, de asemenea, prin studii röntgenografice că în cristale de acetilacetonat de zinc sau de $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ sarcina efectivă la ionul central este de +1,8 pentru zinc și de +1,9 pentru crom [2]. Un cation solvatat sau complexat cu liganzi donori are un potențial normal de oxidare mai scăzut decît același cation necomplexat, deoarece moleculele donoare de perechi de electroni micșorează sarcina pozitivă la nivelul ionului central.

Cu cît sarcina pozitivă a unui cation este mai mare, cu atît tendința sa de stabilizare prin complexare este mai pronunțată. În legătură cu aceasta este important de menționat că starea de oxidare maximă a unor cationi se întîlnește într-adevăr în combinații complexe și nu în combinații binare. Așa de exemplu, nu se cunoaște o fluorură simplă corespunzătoare ionului Co^{4+}, dar există substanța complexă Cs_2CoF_6, care stabilizează acest ion [3]. Anionii de fluorură, F^-, pot stabiliza prin complexare și alți cationi superior oxidați, cum sînt Cu^{3+} sau Ag^{3+}, prin formarea combinațiilor K_3CuF_6 [4], respectiv $KAgF_4$ [5].

În numeroși complecși stabilizarea cationului central se realizează prin liganzi ai oxigenului, cum sînt H_2O, OH^- sau O^{2-}, rezultînd astfel

aquo-, hidroxi- și oxicomplecși :

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \quad [Sn(OH)_6]^{2-} \quad SO_4^{2-}$$

Întrucît capacitatea donoare de perechi de electroni scade în seria [1] :

$$H_2O < OH^- < O^{2-}$$

este de așteptat ca stările superioare de oxidare ale cationilor să fie cel mai bine stabilizate în oxicomplecși, mai puțin stabilizate în hidroxicomplecși și cel mai slab în aquocomplecși [1]. Experiența arată că odată cu creșterea sarcinii pozitive a cationului central are loc o polarizare tot mai puternică a liganzilor H_2O și OH^-, care determină pînă la urmă ionizarea legăturii O—H cu formare de acizi protonici [6].

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

Valorile pK_a ale ionilor complecși $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ și $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ sînt corespunzător : 4,95 ; 3,90 ; 2,20 [6].

Ionizarea legăturii O—H, fiind o reacție de echilibru, este ușor de înțeles că stabilitatea aquo-, hidroxi- și oxicomplecșilor în soluții apoase depinde de pH, așa cum se indică în figura 3.1 [1]. În figură se observă, de exemplu, că în cazul stării de oxidare +VI oxicomplecșii sînt stabili în mediu alcalin și într-un domeniu acid învecinat. În acest sens poate fi menționată reacția :

$$[Cr(H_2O)_6]^{6+} + 3H_2O \rightleftharpoons CrO_3 + 6[H_3O]^+$$

al cărei echilibru în mediu acid slab sau alcalin este deplasat spre dreapta.

Tendința cationilor superior oxidați de a se stabiliza prin formare de oxicomplecși rezultă și din faptul că ionii centrali corespunzători elementelor din perioadele 3 și 4 nu pot coordina mai mult de 4 grupări OH^-. Într-adevăr, combinații de tipul $P(OH)_5$, $S(OH)_6$ și $Cl(OH)_7$, numite ortoacizi, nu există, deoarece acestea pierd extrem de ușor una, două, respectiv trei molecule de apă și se transformă în oxiacizi obișnuiți, adică în acid fosforic, $OP(OH)_3$, acid sulfuric $O_2S(OH)_2$ și acid percloric, $O_3Cl(OH)$.

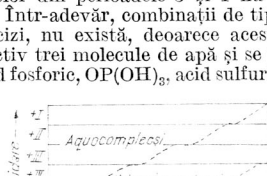


Fig. 3.1. — Domeniile de stabilitate în apă a aquo-, hidroxi- și oxicomplecșilor în funcție de pH și de gradul de oxidare al centrului de coordinare [1].

Reacțiile de complexare pot fi determinate și de tendința de stabilizare a unor anioni. S-a observat că stabilitatea anionilor scade odată cu creșterea sarcinii mult mai puternic decît în cazul cationilor [1]. Procesul de stabilizare a anionilor este realizat prin complexare cu liganzi acceptori de electroni, care determină o dispersare a sarcinii. Așa de exemplu, în soluție apoasă molecula de iod complexează anionul de iodură :

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

Un anion extrem de instabil este cel de nitrură N^{3-}, care poate exista numai în stare puternic polarizată în Li_3N sau în nitruri ale meta-

lelor alcalino-pămîntoase. Anionul de nitrură se complexează ușor cu BF_3 [7],

$$Li_3N + 3BF_3 \rightleftharpoons Li_3[N(BF_3)_3]$$

Stabilitatea complecșilor poate fi apreciată sub raport termodinamic și cinetic. Stabilitatea termodinamică este exprimată prin constanta de formare, K, a reacției :

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \qquad (3.1)$$

în care M este centrul de coordinare, iar L ligandul corespunzător. Constantele de stabilitate ale unor ioni complecși sînt redate în tabela 3.1.

În studierea unui complex prezintă importanță și viteza de atingere a echilibrului, adică stabilitatea sa cinetică. Stabilitatea cinetică și cea termodinamică nu sînt întotdeauna corelate. Într-adevăr, deși ionul $[AuCl_4]^-$ are o constantă de stabilitate ($K_1 = 10^{22}$) mai mare decît ionul $[PtCl_4]^{2-}$ ($K_2 = 10^{16}$), primul schimbă de circa 10 000 de ori mai repede clorul la tratare cu ioni de clor radioactiv și apare astfel mai labil sub aspect cinetic în raport cu acesta din urmă [8].

$$[AuCl_4]^- + {}^*Cl^- \rightarrow [AuCl_4^*]^-$$

Tabela 3.1. Constante de stabilitate ale unor ioni complecși [8]

Complex	K	Complex	K
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	10^5	$[Ag(Cl_2)]^-$	10^6
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	10^{36}	$[Ag(NH_3)_2]^+$	10^7
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	10^{37}	$[Ag(CN)_2]^-$	10^{21}
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	10^{44}	$[Ag(SCN)_2]^-$	10^{11}
$[CuCl_4]^{2-}$	10^6	$[AuCl_4]^-$	10^{22}
$[CuBr_4]^{2-}$	10^8	$[Au(CN)_2]^-$	10^{39}
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	10^{13}	$[Au(SCN)_4]^-$	10^{38}
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	10^{28}		

În tabela 3.2 este prezentată viteza de schimb a liganzilor la cîțiva ioni complecși în soluție apoasă [2].

Tabela 3.2. Viteza de schimb a liganzilor din unii complecși ionici în soluție apoasă pentru intervalul 20—30°C [2]

M	ML_n	L*	Durata reacției, τ_α		
			pt. 5%	pt. 50%	pt. 95%
Cr^{3+}	$Cr(H_2O)_6^{3+}$	H_2O^*		17—58 de ore	
	$Cr(CN)_6^{3-}$	$^*CN^-$		24—30 de zile	
	$Cr(NH_3)_6^{3+}$	$^*NH_3$		25 de ore	
W^{3+}	$W_2Cl_9^{3-}$	$^*Cl^-$		6,5 ore	
Fe^{3+}	$Fe(CN)_6^{3-}$	$^*CN^-$	64 ore		
Fe^{2+}	$Fe(CN)_6^{4-}$	$^*CN^-$	33 ore		
Pt^{2+}	PtI_4^{2-}	$^*I^-$		4 minute	
Pt^{2+}	PtI_6^{4-}	$^*I^-$		30 minute	
Cu^{2+}	$Cu(en)_2^{2+}$	$^*en$			3 secunde (0°C)
Zn^{2+}	$Zn(H_2O)_6^{2+}$	H_2O^*			2 minute
Al^{3+}	$Al(H_2O)_6^{3+}$	H_2O^*			3 minute
	$Al(C_2O_4)_3^{3-}$	$^*C_2O_4^{2-}$			20 secunde
Tl^{3+}	$TlCl_4^-$	$^*Cl^-$			1 minut
Th^{3+}	$Th(H_2O)_x^{4+}$	H_2O^*			3 minute
Bi^{3+}	BiI_4^-	$^*I^-$			5 minute

3.2. Rolul donicității solvenților în reacțiile de complexare

Donicitatea mediului (vezi paragraful 1.2) influențează echilibrul ecuațiilor de complexare. Așa de exemplu, în cazul reacției:

$$(C_6H_5)_3CCl + SbCl_5 \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^+ + [SbCl_6]^-$$

constanta de formare, K, a ionului complex $SbCl_6^-$ se corelează cu donicitatea solventului (fig. 3.2), [9]. În figura 3.2 se observă că o constantă de formare mare a complexului este favorizată de solvenți cu donicitate mică.

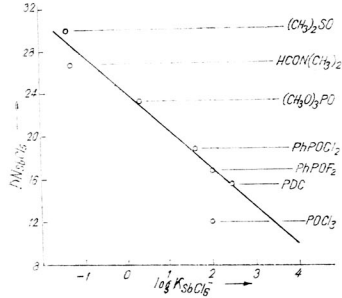


Fig. 3.2. — Relația între $\log K_{SbCl_6^-}$ și donicitatea DN_{SbCl_5} în diverși solvenți [9].

În tabela 3.3 este prezentat raportul molar $X^- : Co^{2+}$ necesar pentru formarea cantitativă a ionului $[CoX_4]^{2-}$ [10]. Din datele acestei tabele rezultă că ionul complex $[CoX_4]^{2-}$ se formează cantitativ în nitrometan ($DN = 2,7$) la un raport stoechiometric între ligandul X^- și ionul central Co^{2+}. În acetonitril ($DN = 14,1$) ionul $[CoCl_4]^{2-}$ nu poate fi sintetizat nici pentru un raport molar $X^- : Co^{2+}$ mai mare decît 200. Liganzii Cl^- și N_3^- se coordinează și în solvenți cu donicitate mai mare (DMSO, HMPT), dacă sînt prezenți într-un exces apreciabil.

Tabela 3.3. Raportul molar $X^- : Co^{2+}$ necesar pentru formarea cantitativă a ionului complex $[CoX_4]^{2-}$ din ionii Co^{2+} și X^- în solvenți cu donicitate diferită [10]

Donor	DN	N_3^-	Cl^-	Br^-	I^-
NM	2,7	4	4	4	5
PDC	15,1	4	4,5	4,3	7,8
AN	14,1	8	16	40	a
DMA	27,8	4	16	a	a
DMSO	29,8	20	200	a	a
HMPT	38,8	27	460	a	a

a) Nu se formează ionul $[CoX_4]^{2-}$ nici la un raport molar $X^- : Co^{2+}$ mai mare decît 200.

În realitate, solvenții cu donicitate ridicată pot intra în competiție cu liganzii în procesul de coordinare. Din această cauză este necesară cunoașterea donicității relative a liganzilor în comparație cu cea a solvenților în care se petrece reacția.

Gutmann [11] a stabilit donicitatea relativă a unor liganzi în raport cu cea a unor solvenți (vezi fig. 3.3), studiind în mediu de acetonitril echilibrul reacției :

$$[VO(acac)_2AN] + D \rightleftharpoons [VO(acac)_2D] + AN$$

în care $VO(acac)_2$ reprezintă acetilacetonatul de vanadil, AN acetonitrilul, iar D solventul donor sau ligandul anionic X^-.

În figura 3.3 se observă că, în raport cu $VO(acac)_2$, anionul de iodură este un ligand mai slab decît carbonatul de propandiol (PDC); anionul

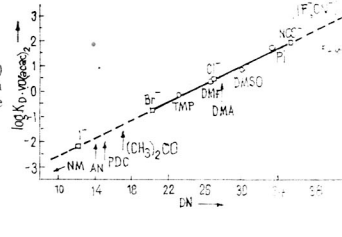


Fig. 3.3. — Corelarea valorilor log $K_{D\text{-}VO(acac)}$ ionilor de halogenură și pseudohalogenură și ale solvenților donori aprotici cu numerele donoare [10].

de brom este situat ca donicitate între acetonă și trimetilfosfat, iar cel de clor între dimetilformamidă și dimetilsulfoxid. Astfel de date sînt de o importanță excepțională, atunci cînd se urmărește concurența între solvenți și liganzi în procesul de complexare.

Într-adevăr, la dizolvarea unui acceptor AX_n într-un solvent donor, D, în prezența unui ligand anionic X^-, pot avea loc următoarele reacții de complexare [9]:

$$AX_n + mD \rightleftharpoons AX_nD_m \tag{3.2}$$

$$AX_n + pX^- \rightleftharpoons [AX_{n+p}]^{p-} \tag{3.3}$$

$$AX_n + (m+q)D \rightleftharpoons [AX_{n-p}D_{m+q}]^{p+} + pX^- \tag{3.4}$$

Reacția (3.2) generează un complex de solvatare neutru; ea este favorizată atunci cînd donicitatea solventului, D, este identică sau ceva mai mare ca a ligandului X^- prezent în sistem.

Reacția (3.3), din care rezultă un complex anionic, are loc cînd ligandul X^- este un donor mult mai puternic în raport cu moleculele solventului. Reacțiile (3.2) și (3.3) sînt posibile evident datorită unor liganțe vacante ale ionului central, A^{n+}.

Reacția (3.4), care reprezintă ionizarea acceptorului însoțită de o solvatare a cationului central este dominantă, dacă solventul este un donor mult mai puternic în comparație cu ligandul X^-.

Din faptul că între liganzi și moleculele solventului există o concurență de fixare în sfera de coordinare a ionului central rezultă că stabilitatea complecșilor de coordinare, și deci posibilitatea lor de formare, depinde

în primul rînd de donicitatea solventului în care se desfășoară reacția de complexare. Pentru a ilustra acest fenomen, este util să urmărim cîteva reacții de complexare în nitrometan, acetonitril, apă și dimetilsulfoxid, 4 solvenți cu numere donoare suficient de distanțate.

Nitrometanul, avînd donicitate foarte mică ($DN = 2{,}7$), formează cu $CoCl_2$ un complex de solvatare tetraedric [12], care nu conduce curentul electric.

$$CoCl_2 + 2CH_3NO_2 \rightleftharpoons CoCl_2(CH_3NO_2)_2$$

În prezența ionilor de clor se formează ușor anionii complecși $[CoCl_3]^-$ și $[CoCl_4]^{2-}$ [13, 14]. În mod similar compușii $CoBr_2$, CoI_2, $Co(N_3)_2$ și $Co(NCS)_2$ nu prezintă conductibilitate electrică în nitrometan, dar complecșii: $[CoBr_3]^-$, $[CoBr_4]^{2-}$, $[CoI_4]^{2-}$, $[Co(N_3)_4]^{2-}$, $[Co(NCS)_4]^{2-}$, $[Co(CN)_4]^{2-}$ și $[Co(CN)_5]^{3-}$ se formează cantitativ la adăugarea unor cantități stoechiometrice din anionii corespunzători de halogen sau de pseudohalogen

Acetonitrilul este un solvent cu donicitate medie ($DN = 14{,}1$) în care se solvă bine substanțe din clase diferite. Molecula acetonitrilului este liniară, avînd centrul donor la atomul de azot [15].

Cu acizii Lewis, cum sînt $SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BCl_3, $AlCl_3$, $GaCl_3$, $InCl_3$, BBr_3, $AlBr_3$, $GaBr_3$ și BF_3, acetonitrilul formează complecși [15]. Prezența apei, care este mai puternic donoare decît acetonitrilul, influențează simțitor aceste reacții de complexare [16].

$$BF_3 \cdot CH_3CN + H_2O \rightleftharpoons BF_3 \cdot H_2O + CH_3CN \qquad K \simeq 10^{-3}$$

$$SbCl_5 \cdot CH_3CN + H_2O \rightleftharpoons SbCl_5 \cdot H_2O + CH_3CN \qquad K \simeq 10^{-4}$$

Datele spectrale arată că în acetonitril cationii metalelor tranziționale sînt solvatați cu 6 molecule de solvent. Dacă se adaugă soluțiilor de perclorați sau tetrafluorborați ai metalelor tranziționale liganzi concurenți, cum sînt Br^-, Cl^- sau N_3^-, are loc o substituire a moleculelor de solvent (însoțită de o schimbare de coordinare) care poate fi observată spectrofotometric, conductometric și potențiometric [17] (tab. 3.4). În tabela 3.4 sînt prezentate formele de coordinare ale ionilor metalelor tranziționale în mediu de acetonitril [9]. Din tabelă se observă ușor că acetonitrilul este un mediu favorabil reacțiilor de complexare în care participă ca liganzi halogenii sau pseudohalogenii.

Apa este un solvent cu donicitate medie ($DN = 18$), dar puțin mai mare ca în cazul acetonitrilului. În apă se formează ușor complecși ai metalelor din clasa „a" cu unii liganzi, cum sînt N_3^-, CN^- sau SCN^-, care au o donicitate mai mare ca a apei. Dimpotrivă, apa nu este un mediu favorabil pentru obținerea complecșilor din clasa „a" în care participă ca liganzi anionii Cl^-, Br^- și I^-. Unii din acești complecși se obțin în mediu apos numai în prezența unui exces mare de ligand, iar alții nu se formează deloc [9].

Reacțiile de complexare în mediu apos sînt puternic influențate de pH, deoarece, în comparație cu moleculele de apă, anionii OH^- au o donicitate mai ridicată.

Spre deosebire de acetonitril, dimetilsulfoxidul este un solvent cu donicitate mare ($DN = 29{,}8$), care reacționează practic cu toți acceptorii, formînd numeroși complecși de solvatare [18, 19]. Din date spectrale IR rezultă că moleculele de DMSO se coordinează la ionii metalelor din clasa „a" prin atomul de oxigen, în timp ce ionii metalelor din clasa „b"

se leagă prin atomul de sulf [19]. Într-adevăr, în molecula de DMSO există un centru moale la atomul de sulf și un centru dur la atomul de oxigen.

Tabela 3.4. Formele de coordinare ale ionilor metalelor tranziționale în soluție de acetonitril [9]

Sistem	Coordinarea liganzilor concurenți					
	1	2	3	4	5	6
$Co^{2+} + Br^-$	+	+	+	+		
$Co^{2+} + Cl^-$	−	+	+	+		
$Co^{2+} + N_3^-$	−	+	−	+		
$Co^{2+} + I^-$		+	−			
$Co^{2+} + NCS^-$	+	−	+	+		
$Ni^{2+} + I^-$	+	+	+	+		
$Ni^{2+} + Br^-$	+	+	+	+		
$Ni^{2+} + Cl^-$	−		+	+		
$Ni^{2+} + N_3^-$	−	+	−	+		?
$Ni^{2+} + CNS^-$		+		+		+
$Cu^{2+} + Br^-$	−	−	+	+		
$Cu^{2+} + Cl^-$	?	?	+	+		
$Cu^{2+} + N_3^-$	+	+	+	+		
$Mn^{2+} + Br^-$	+	+	+	+		
$Mn^{2+} + Cl^-$	+	+	?	+		
$Mn^{2+} + N_3^-$	−	+	−	+		
$VO^{2+} + Br^-$	+	+		+		
$VO^{2+} + Cl^-$	+	+	−	+		
$VO^{2+} + N_3^-$	+	+	−	−	+	
$VO^{+2} + NCS^-$	+	+	+	+		
$Ti^{3+} + Cl^-$	−	−	+	+	−	−
$Ti^{3+} + N_3^-$	−	−	+	+	−	+
$V^{3+} + Br^-$	−	+	+	+	−	−
$V^{3+} + Cl^-$	−	−	+	+	−	−
$V^{3+} + N_3^-$	+	−	+	−	−	+
$Cr^{3+} + Cl^-$	−	+	+	+	−	+
$Cr^{3+} + N_3^-$	−	+	+	−	−	+
$Fe^{3+} + Cl^-$	+	−	+	+	−	−
$Fe^{3+} + N_3^-$	−	−	+	−	−	−

Majoritatea cationilor metalelor tranziționale leagă puternic 6 molecule de DMSO. Ioduriile, bromurile și multe cloruri ale metalelor din clasa „a", de exemplu, $FeCl_3$ [20, 21] și $VOCl_2$ [22], sînt puternic ionizate în DMSO și din această cauză în acest solvent nu pot fi obținuți anioni complecși halogenați (vezi reacțiile (3.3) și (3.4)). În DMSO sînt stabili complecșii metalelor din clasa „a" care conțin liganzii F^-, N_3^-, CN^- și SCN^-. Posibilitățile de coordinare ale unor ioni metalici în dimetilsulfoxid sînt prezentate în tabela 3.5. Donicitatea puternică a dimetilsulfoxidului limitează transferul atomului de halogen în soluțiile sale. Astfel, dacă în sistemul $CoCl_2-TiCl_4$, datorită transferului ionului de clor, se formează în acetonitril ionii Co^{2+} și $[TiCl_6]^{2-}$, iar în trimetilfosfat ($DN = 23$) ionii $[CoCl_3]^-$ și $[TiCl_3]^+$, în dimetilsulfoxid un asemenea transfer nu se observă [23], deoarece sărurile $CoCl_2$ și $TiCl_4$ în acest solvent sînt total ionizate.

Concurența mare între liganzii puternici și moleculele de DMSO iese pregnant în relief în următoarea reacție :

$$[Fe(DMSO)_6]^{3+} + 4N_3^- \rightleftharpoons [Fe(N_3)_4(DMSO)_2]^- + 4DMSO$$

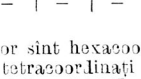
Ultimele două molecule de DMSO din anionul complex monovalent rezultat nu pot fi substituite nici printr-un exces mare al anionului N_3^-.

Gradul de solvatare al ionului central depinde nu numai de donicitatea solventului, ci şi de efectele sterice pe care moleculele solventului le pot exercita. Într-adevăr, numeroşi ioni metalici (de exemplu, Co^{2+} şi Ni^{2+}),

Tabela 3.5. Formele de coordinare ale ionilor metalelor tranziţionale în soluţie de dimetilsulfoxid [9]

Sistem	Coordinarea liganzilor concurenţi					
	1	2	3	4	5	6
$Co^{2+} + I^-$	–	–	–	–		
$Co^{2+} + Br^-$	–	–	–	–		
$Co^{2+} + Cl^-$	–	+	–	+		
$Co^{2+} + N_3^-$	–	+	–	+		
$Co^{2+} + NCS^-$	–	–	–	+		
$Co^{2+} + CN^-$	–	+	–	–	+	
$Ni^{2+} + I^-$	–	–	–	–		
$Ni^{2+} + Br^-$	–	–	–	–		
$Ni^{2+} + Cl^-$	–	–	–	–		
$Ni^{2+} + N_3^-$	–	+	–	+	–	
$Ni^{2+} + NCS^-$	–	+	–	+	–	+
$Ni^{2+} + CN^-$	–	+	–	+		
$Cu^{2+} + Cl^-$	+	+	–	–		
$Cu^{2+} + N_3^-$	+	+	–	+		
$Mn^{2+} + Br^-$	–	–	–	–		
$VO^{2+} + Br^-$	–	–	–	–		
$VO^{2+} + Cl^-$	+	–	–	–	–	
$VO^{2+} + NCS^-$	+	–	–	+		
$Cr^{3+} + Cl^-$	–	+	+	–		
$V^{3+} + Br^-$	–	–	–	–		
$Fe^{3+} + Cl^-$	–	–	–	–	–	–
$Fe^{3+} + N_3^-$	–	–	–	+	–	–
$Fe^{3+} + F^-$	–	+	–	+	–	–
$Fe^{3+} + CN^-$	–	+	+	+	–	–
$Fe^{3+} + NCS^-$	–	–	–	–	–	+

care în majoritatea solvenţilor sînt hexacoordinaţi, în hexametilfosfotriamidă (HMPT) sînt maximum tetracoordinaţi [24], cu toate că acest solvent este unul din cei mai puternici donori ($DN = 38{,}8$). Acest fenomen se explică prin mărimea şi structura piramidală a moleculei de HMPT:



HMPT

Datele spectrale şi magnetice confirmă structura tetraedrică a ionului $[Fe(HMPA)_4]^{2+}$ [25]. Ionii Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} şi Mn^{2+} se solvatează de asemenea cu 4 molecule de HMPT. Din date spectrale IR rezultă că centrul donor în molecula de HMPT este atomul de oxigen.

3.3. Reacţii de autocomplexare

Unii complecşi neutri se pot transforma uneori prin ionizare şi disproporţionare de liganzi într-un anion şi un cation care au centri de coordi-

nare identici; acest proces este cunoscut sub numele de autocomplexare [1, 9, 10]:

$$3SnI_4D_2 \rightleftharpoons 2[SnI_3D_3]^+ + [SnI_6]^{2-}$$

Experiența arată că substanțele greu ionizabile se autocomplexează într-un solvent, D, cu donicitate ridicată, iar cele ușor ionizabile se autocomplexează în solvenți cu donicitate mică [1]. Așa de exemplu, iodura de cobalt se dizolvă în nitrometan ($DN = 2,7$) fără ionizare [26]; în acetonitril ($DN = 14,1$) această substanță se autocomplexează parțial și autocomplexarea devine practic totală în carbonat de propilenă ($DN = 15,1$) [14, 27]:

$$2CoI_2 + 6PDC \rightleftharpoons [Co(PDC)_6]^{2+} + [CoI_4]^{2-}$$

În DMSO ($DN = 29,8$) autocomplexarea iodurii de cobalt (II) este imposibilă, deoarece, datorită donicității ridicate a acestui solvent, are loc o ionizare totală [28]:

$$CoI_2 + 6DMSO \rightleftharpoons [Co(DMSO)_6]^{2+} + 2I^-$$

Procesul de autocomplexare, de mare importanță pentru sinteza și teoria compleșilor de coordinare, poate fi studiat pe cale conductometrică, spectrală, crioscopică etc. [1].

Studii interesante privind influența solvenților asupra reacțiilor de autocomplexare au fost efectuate în cazul halogenurilor de bor. S-a demonstrat că trihalogenurile de bor, BX_3, formează cu nitrobenzenul ($DN = 4,4$) aducți care nu conduc curentul electric. Dacă se tratează trifluorura de bor cu o serie de solvenți donori, D, în mediu de nitrobenzen, la raportul molar $D : BF_3 = 1 : 1$, se înregistrează o conductibilitate electrică a sistemului care este atribuită unui proces de autocomplexare slabă [29]:

$$D + BF_3 \rightarrow DBF_3$$

$$2DBF_3 \rightleftharpoons [D_2BF_2]^+ + [BF_4]^-$$

În cazul sistemelor similare, care conțin BCl_3, conductibilitățile electrice sînt mai mari, iar la un raport molar $D : BCl_3 = 1 : 1$ acestea cresc odată cu donicitatea solventului [30]. Curbele de conductibilitate (vezi fig. 3.4) prezintă un cot pentru un raport molar $D : BCl_3 = 1 : 1$; acest cot reflectă existența unui proces de autocomplexare, care se petrece și pînă la atingerea acestui raport de stoechiometrie:

$$2DBCl_3 \rightleftharpoons [D_2BCl_2]^+ + [BCl_4]^-$$

Această interpretare a fenomenului este în acord și cu o serie de date crioscopice și RMN [30].

BCl_3 se autocomplexează și în piridină [30]:

$$2Py + 2BCl_3 \rightleftharpoons [Py_2BCl_2]^+ + [BCl_4]^-$$

Deosebit de interesantă este și autocomplexarea pentaclorurii de stibiu. Este cunoscut faptul că $SbCl_5$ manifestă o tendință de ionizare foarte redusă la atacul nucleofil al solvenților [1]. Dacă se adaugă solvenți cu donicitate mai mică decît 15 în soluții de $SbCl_5$ în nitrobenzen, sistemele obținute nu prezintă conductibilitate electrică. S-a demonstrat, de asemenea, că $SbCl_5$ conduce slab curentul electric în acetonitril [31]. În figura 3.5 este prezentată conductibilitatea pentaclorurii de stibiu în mediu de

nitrobenzen la adăugarea unor solvenți cu donicitate diferită. În figura 3.5 se observă că $POCl_3$ ($DN = 11,7$) formează cu $SbCl_5$ numai un aduct neutru, care nu conduce curentul. Și la adăugarea de $(C_6H_5)_2POCl$ ($DN = 22,4$) cu donicitate mult mai mare, pentru raportul molar D : $SbCl_5 = 1 : 1$,

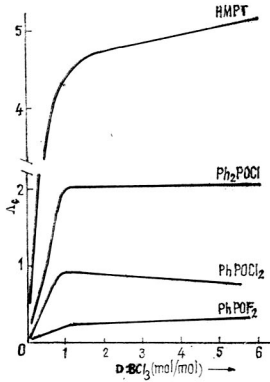


Fig. 3.4. — Conductibilitatea echivalentă a soluțiilor de BCl_3 10^{-3}M în nitrobenzen, în prezența unor solvenți donori aprotici [10].

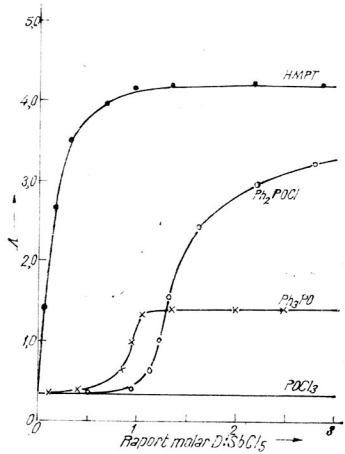


Fig. 3.5. — Titrarea conductometrică a pentaclorurii de stibiu în nitrobenzen cu donori de perechi de electroni la 25°C [1].

conductibilitatea este încă foarte mică; conductibilitatea crește însă repede după atingerea acestui raport odată cu creșterea excesului de solvent donor și este atribuită unui proces de autocomplexare, care poate fi reprezentat astfel :

$$2SbCl_5D \rightleftharpoons [D_2SbCl_4]^+ + [SbCl_6]^-$$

La adăugare de HMPT ($DN = 38{,}8$), care este un solvent cu donicitate foarte ridicată, conductibilitatea soluției crește puternic chiar de la început și devine maximă pentru raportul molar HMPT : $SbCl_5 = 1 : 1$. Acest fenomen poate fi explicat printr-un proces de autocomplexare care se petrece după următorul mecanism :

$$2HMPT + SbCl_5 \rightleftharpoons [(HMPT)_2SbCl_4]^+ + Cl^-$$

$$SbCl_5 + Cl^- \rightleftharpoons [SbCl_6]^-$$

Studiile crioscopice confirmă această interpretare [1].

Un solvent puternic donor este și N, N-dimetilacetamida (DMA) ($DN = 27{,}8$). În acest solvent $FeCl_3$ se autocomplexează substanțial [32] :

$$2FeCl_3 + 4DMA \rightleftharpoons [FeCl_2(DMA)_4]^+ + [FeCl_4]^-$$

De asemenea în soluția clorurii de cobalt (II) în DMA există numai puține particule neutre, deoarece are loc un proces predominant de autocomplexare [33].

$$2CoCl_2 + 6DMA \rightleftharpoons [CoCl(DMA)_5]^+ + [CoCl_3(DMA)]^-$$

$$DMA + [CoCl(DMA)_5]^+ \rightleftharpoons [Co(DMA)_6]^{2+} + Cl^-$$

$$[CoCl_3(DMA)]^- + Cl^- \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-} + DMA$$

3.4. Stabilitatea complecșilor moleculari

Datele experimentale arată că și în cazul sintezei complecșilor moleculari, la care nu se poate distinge în general un centru de coordinare [2], solvenții influențează valoarea constantelor de formare.

Majoritatea complecșilor moleculari organici se formează din donori și acceptori neutri fără schimbări importante în polarizarea componentelor. În timpul desfășurării reacției de complexare are loc în soluție o desolvatare parțială a componentelor care interacționează. În general, complexul este solvatat mai puțin decît componentele sale libere și din această cauză o solvatare puternică a acestor componente determină evident o micșorare a constantei de formare, K, a complexului (D = donor, A = acceptor).

$$D + A \rightleftharpoons D,A$$

În tabela 3.6 se poate urmări influența unor solvenți asupra constantelor de formare în reacția de complexare a N, N-dimetilanilinei cu 1, 3, 5-trinitrobenzenul [34]. În tabela 3.6 se observă că nu există o corelare

Tabela 3.6. Constantele de formare, K, și maximele de absorbție, λ_{max}, ale complexului $C_6H_5N(CH_3)_2-1,3,5-C_6H_3(NO_2)_3$ în solvenți cu constantă dielectrică, ε, diferită [34]

Solvent	ε la 20°	K $l \cdot mol^{-1}$	λ_{max} nm
Ciclohexan	2,07	9,5	470
n-Hexan	1,90	8,2	465
n-Heptan	—	8,2	466
Decalină	—	7,2	472
CCl_4	2,25	3,4	484
$CHCl_3$	4,50	1,3	486
$CHCl_2-CHCl_2$	—	0,2	492
1,4-Dioxan	2,10	0,15	465

între constantele de formare a complexului și constantele dielectrice, ε, ale solvenților în care au loc reacțiile de complexare.

S-a mai demonstrat că stabilitatea complexului iod-naftalină scade odată cu schimbarea solventului în următoarea serie: n-heptan > ciclohexan > CCl_4 > n-hexan > $CHCl_3$ [35]. Stabilitatea complexului anhidridei acidului tetraclorftalic cu hexametilbenzenul [36] descreşte treptat în următoarea serie de solvenți: n-hexan > CCl_4 > dibutileter > fluorbenzen ≃ benzen ≃ ciclohexanonă.

BIBLIOGRAFIE

1. V. Gutmann, *Chemische Funktionslehre*, cap. 4, 8 și 9, Springer-Verlag, Wien, New York, 1971.
2. N. A. Skorik și V. N. Kumok, *Himia koordinationnih soedinenii*, Visșaia școla, Moskva, 1975.
3. R. Hoppe, *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 569(1956).
4. H. Bode și E. Voss, *Z. anorg. allg. Chem.*, **286**, 136(1956).
5. R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, **292**, 28(1957).
6. C. D. Nenițescu, „Chimie generală", cap. 13, Edit. tehnică, București, 1963.
7. R. A. Geanangel, *Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3697(1970).
8. C. D. Nenițescu, „Chimie generală", cap. 13, Edit. didactică și pedagogică, București, **1972**.
9. V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solution", cap. 2 și 7, Springer-Verlag, Wien, New York, 1968.
10. V. Gutmann, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, 9, 843(1970).
11. V. Gutmann și U. Mayer, *Mh. Chem.*, **99**, 1383(1968).
12. F. A. Cotton și R. S. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2979(1960).
13. S. N. Gill și R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3997.
14. V. Gutmann și K. H. Wegleitner, *Mh. Chem.*, **99**, 368(1968).
15. R. A. Walton, *Quart. Rev.*, **19**, 126(1965).
16. V. Gutmann și A. Steininger, *Mh. Chem.*, **96**, 1137(1965).
17. V. Gutmann, Coord. *Chem. Revs.*, **2**, 239(1967).
18. H. L. Schläfer și W. Schaffernicht, *Angew. Chem.*, **72**, 618(1960).
19. F. A. Cotton și R. Francis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2986(1960).
20. V. Gutmann și G. Hampe, *Mh. Chem.*, **94**, 830(1963).
21. V. Gutmann și L. Hubner, *Mh. Chem.*, **92**, 126(1960).
22. V. Gutmann și H. Laussegger, *Mh. Chem.*, **98**, 439(1967).
23. V. Gutmann, G. Hampel și J. R. Masaguer, *Mh. Chem.*, **94**, 822(1963).
24. J. T. Donoghue și R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1**, 866(1962).
25. J. T. Donoghue și R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **2**, 1158(1963).
26. V. Gutmann și E. A. V. Ebsworth, A. G. Maddock și A. G. Sharpe, „New Pathways in Inorganic Chemistry", Cambridge University Press, London, 1968.
27. V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 239(1967).
28. V. Gutmann și O. Bohunovsky, *Monatsh. Chem.*, **99**, 740(1968).
29. V. Gutmann și J. Imhof, *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 171(1970).
30. V. Gutmann și J. Imhof, *Monatsh. Chem.*, **101**, 1(1970).
31. I. R. Beattie, R. J. Jones și M. Webster, *J. Chem. Soc.*, **(A), 1969**, 218.
32. R. S. Drago, R. L. Carlson și K. F. Purcell, *Inorg. Chem.*, **4**, 15(1965).
33. S. Buffagny și T. M. J. Dunn, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5105.
34. R. Foster și D.Ll. Hammick, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2685.
35. P. A. D. De Maine și R. Peone Jr., *J. Mol. Spectr.*, **4**, 262(1960).
36. J. Czekalla și K. O. Meyer, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **27**, 185(1961).

4. INFLUENȚA SOLVENȚILOR ASUPRA ECHILIBRELOR CHIMICE

O reacție chimică reversibilă de forma :

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons lL + mM + \ldots \tag{4.1}$$

tinde spre o anumită stare de echilibru, care depinde de condițiile date ale sistemului. Constanta de echilibru, K, a reacției (4.1), exprimată prin relația (4.2), se corelează cu variația entalpiei libere standard, ΔG^0, a sistemului :

$$K = \frac{[L]^l \times [M]^m \times \ldots}{[A]^a \times [B]^b \times \ldots} \tag{4.2}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \tag{4.3}$$

Reacția reversibilă (4.1) este cu atit mai deplasată spre dreapta, cu cît este mai mare constanta de echilibru, respectiv variația entalpiei libere standard.

Valoarea ΔG^0 poate fi exprimată și prin relația (4.4), în care ΔH^0 reprezintă variația căldurii sau entalpiei de reacție standard, iar ΔS^0 variația entropiei standard.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{4.4}$$

Întrucît reacțiile chimice sînt efectuate în diverși solvenți, este de așteptat o influență a mediului asupra echilibrelor chimice.

Solvenții influențează echilibrele chimice prin interacțiuni fizice și chimice cu reactanții și cu produșii de reacție. Solvenții influențează fizic reacțiile de echilibru prin constanta lor dielectrică. Astfel, în cazul reacțiilor ionice logaritmul constantei de echilibru, ln K, depinde liniar de inversul constantei dielectrice, $1/\varepsilon$, conform relației lui Born [1] :

$$\ln K = \text{const} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\varepsilon(r_1 + r_2)kT} \tag{4.5}$$

în care e este sarcina electronului, k constanta lui Boltzmann, T temperatura absolută, Z_1 și Z_2 reprezintă valențele celor doi ioni, iar r_1 și r_2 razele ionilor corespunzători. Pentru o temperatură dată, relația (4.5) poate fi scrisă într-o formă mai generală :

$$\ln K = A + \frac{B}{\varepsilon} \tag{4.6}$$

în care A și B sînt constante. Într-adevăr, relația (4.6) se verifică la reacțiile reversibile, cînd solvatarea reactanților și produșilor de reacție este slabă sau solvenții folosiți prezintă o natură chimică identică sau apropiată. O relație liniară între valorile pK și $1/\varepsilon$ se găsește, de exemplu, la ionizarea acidului sulfuric în amesteculi de metanol-butanol în diferite proporții (fig. 4.1) [1].

Dacă solvenții diferă mult prin natura lor chimică și solvatează foarte diferit reactanții și produșii de reacție, relația (4.6) nu se verifică, așa cum rezultă din tabela 4.1 [2]. În această tabelă se observă că valorile cons-

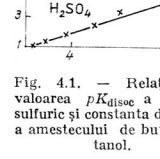


Fig. 4.1. — Relația între valoarea pK_{disoc} a acidului sulfuric și constanta dielectrică a amestecului de butanol-metanol.

Tabela 4.1. Constantele de stabilitate, K, ale complexului $(C_6H_5)_3C^+SbCl_6^-$ obținut din $(C_6H_5)_3CCl$ și $SbCl_5$ în solvenți diferiți [2]

Solvent	ε(25°C)	K
SO_2Cl_2	9,1	$>10^5$
$SOCl_2$	9,2	$>10^5$
1,2-$C_4H_4Cl_2$	10,4	$>10^5$
C_2H_3N	12,3	$<10^{-2}$
$POCl_3$	13,9(22°C)	$1,1 \times 10^2$
$(CH_3O)_3PO$	20,6	2,5
C_6H_5COCl	23,0	$>10^5$
$C_6H_5POCl_2$	26,0	$3,9 \times 10$
$C_6H_5POF_2$	27,9	$1,3 \times 10^2$
CH_3CN	36,0	10^5
Dimetilformamidă	36,7	$5,0 \times 10^{-2}$
Dimetilsulfoxid	46,6	$4,0 \times 10^{-2}$
Carbonat de propilen	65,1	$3,4 \times 10^2$

tantelor de stabilitate ale complexului $(C_6H_5)_3C^+SbCl_6^-$ în unii solvenți cu constante dielectrice foarte apropiate, cum sînt acetonitrilul și DMF sau 1,2-dicloretanul și piridina, diferă foarte mult. Dimpotrivă, constantele de stabilitate ale complexului menționat sînt aproape identice în $POCl_3$ și $C_6H_5POF_2$, care au constante dielectrice suficient de diferite. Astfel de abateri de la relația (4.6) pot fi explicate dacă se admite că diferiți solvenți solvatează cu o intensitate diferită reactanții și produșii de reacție. În aceste cazuri, deplasarea echilibrului de reacție este determinată predominant de solvatarea partenerilor de reacție și nu de efecte electrostatice.

Întrucît o reacție chimică decurge în sensul în care se stabilizează sistemul, iar solventul stabilizează reactanții prin solvatare, rezultă că echilibrul reacției (4.1) poate fi deplasat spre stînga printr-o solvatare mai puternică a reactanților; dimpotrivă, o solvatare mai puternică a produșilor de reacție deplasează echilibrul spre dreapta.

4.1. Disocierea perechilor de ioni

Conductibilitatea electrică a soluțiilor de clorură de sodiu în amoniac lichid este de același ordin de mărime ca și conductibilitatea soluțiilor de acid acetic și acest fapt arată că numai o fracțiune mică din sarea dizolvată se află disociată în ioni liberi. Pentru a explica acest fenomen, Bjerrum a presupus că în amoniac lichid și în alți solvenți neapoși ionii de semn contrar se asociază în perechi de ioni, care nu conduc curentul electric [3]

Solvenții cu constantă dielectrică mare învinge ușor atracția electrostatică între anion și cation, stabilindu-se un echilibru de disociere :

$$Na^+, Cl^- \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

Denison și Ramsey [4] au arătat că variația entalpiei libere electrostatice, ΔG^0, la disocierea perechilor de ioni în ioni liberi, poate fi exprimată prin relația (4.7) :

$$\Delta G^0 = \frac{Ne^2}{(r_1 + r_2)\varepsilon} = -RT \ln K_{disoc} \qquad (4.7)$$

din care poate fi dedusă constanta de disociere K_{disoc}. Ulterior, Ramsey [5], considerînd că energia de legătură în perechile de ioni este determinată nu numai de interacțiuni electrostatice, ci și de forțe de dispersie, a mai adăugat un termen la relația care exprimă constanta de disociere :

$$-\ln K_{disoc} = -\ln K^0_{disoc} + \frac{e^2}{(r_1 + r_2)\varepsilon kT} \qquad (4.8)$$

unde K^0_{disoc} reprezintă constanta de disociere a perechii de ioni fără sarcină, care ar fi formată din două particule neutre asemănătoare cu ionii corespunzători, iar celelalte mărimi sînt identice cu cele din relația (4.5).

Din relația (4.8) rezultă că în absența solvatării ionilor sau în solvenți cu structură chimică identică sau foarte apropiată, pentru o anumită temperatură, ln K_{disoc} variază liniar cu inversul constantei dielectrice, $1/\varepsilon$, a solventului. Într-adevăr, relația (4.8) se verifică, de exemplu, în cazul iodurilor de potasiu sau de tetraetilamoniu în alcooli alifatici normali (fig. 4.2), care, avînd structură identică, solvatează ionii cu aceeași intensitate, dar prezintă constante dielectrice diferite [1]. În figura 4.3 se observă că valoarea pK_{disoc} a bromurii de litiu variază de asemenea liniar cu inversul constantei dielectrice în amestecuri de butanol-hexan [1]. În acest caz ionii sînt solvatați numai de butanol, în timp ce variația concentrației hexanului determină variația constantei dielectrice a amestecului de solvenți binar.

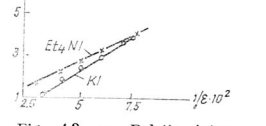


Fig. 4.2. — Relația între valorile pK_{disoc} ale iodurilor de potasiu și tetraetilamoniu și constanta dielectrică a unor alcooli normali.

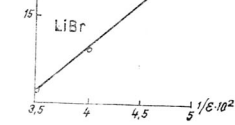


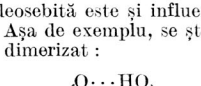
Fig. 4.3. — Relația între valoarea pK_{disoc} a bromurii de litiu și constanta dielectrică a amestecului de butanol-hexan.

În general, în solvenții cu constantă dielectrică mai mică decît 10—15 nu există practic ioni liberi. În solvenți cu constantă dielectrică mai mare decît 40 cantitatea de perechi de ioni este foarte mică, dacă soluțiile nu sînt prea concentrate.

Din relația (4.8) mai rezultă că asocierea ionilor este cu atît mai puternică, cu cît sînt mai mici dimensiunile acestora. Așa de exemplu, Witschongke și Kraus [6] au stabilit că asocierea picratului de tetra-n-butilamoniu, o sare cu ioni mari, este atît de mică, încît nu poate fi pusă practic în evidență cu ajutorul determinărilor de conductibilitate electrică.

4.2. Deplasarea echilibrelor de disociere a complecșilor H

De o importanță deosebită este și influența solvenților asupra stabilității complecșilor H. Așa de exemplu, se știe că acidul acetic în stare lichidă și de vapori este dimerizat :



În unii solvenți moleculele de acid acetic sînt în echilibru cu dimerii lor :

$$(CH_3COOH)_2 \rightleftharpoons 2CH_3COOH$$

În tabela 4.2 sînt prezentate constantele de disociere K_{disoc}, ale dimerilor acidului acetic în stare de vapori și în diverși solvenți [1] :

$$K_{disoc} = \frac{[CH_3COOH]^2}{[(CH_3COOH)_2]} \tag{4.9}$$

Este ușor de constatat că echilibrul reacției de scindare a dimerului este puțin influențat de constanta dielectrică a solventului, dar depinde mult de bazicitatea acestuia. Într-adevăr, în solvenți cu constante dielec-

Tabela 4.2. Constantele de disociere, K_{disoc}, ale dimerilor acidului acetic în diverși solvenți și căldurile de reacție corespunzătoare [1]

Solvent	$K_{disoc} \cdot 10^3$	$-\Delta H$ kJ/mol	Solvent	$K_{disoc} : 10^3$	$-\Delta H$ kJ/mol
Vapori	0,07	60,7	$C_4H_8O_2$	$8,0 \times 10^3$	—
C_6H_{14}	1,9	37,7	*o*-$C_6H_4Cl_2$	1,4	—
CS_2	2,8	29,5	$CHCl_3$	7,75	—
CCl_4	3,1	31,8	C_6H_5Cl	9,4	20,9
C_6H_6	12,4	34,3	$C_6H_5NO_2$	20,0	22,0

trice apropiate cum sînt hexanul, sulfura de carbon, tetraclorura de carbon, benzenul și dioxanul, valorile K_{disoc} diferă foarte mult. În solvenții inerți față de acidul acetic valorile K_{disoc} sînt deplasate practic în sensul formării dimerului. În benzen valoarea K_{disoc} este cu circa un ordin mai mare decît în alți solvenți inerți, din cauză că acidul interacționează cu sistemul de electroni π ai benzenului. În dioxan, care este un solvent cu bazicitate pronunțată, echilibrul este mult deplasat în favoarea formării monomerului.

Natura chimică a substanței dizolvate influențează de asemenea gradul de asociere prin legături de hidrogen. Așa de exemplu, constantele de disociere ale dimerilor acizilor acetic, monocloracetic și tricloracetic în

dioxan, calculate din date crioscopice, au corespunzător valoarea 0,8; 24 și ∞, crescînd odată cu interacțiunea acidului cu solventul [1]. Descompunerea dimerilor este favorizată de formarea legăturilor de hidrogen între moleculele acidului acetic și cele ale solventului.

Influența constantei dielectrice a solventului asupra constantei de disociere, K_{disoc} a dimerilor se face simțită numai în solvenții a căror energie de interacțiune cu acidul acetic poate fi neglijată față de energia de asociere a moleculelor acestui acid. Într-adevăr, în figura 4.4 se observă că în solvenți suficient de inerți, cum sînt hexanul, CCl_4, CS_2, clorbenzenul și nitrobenzenul, valoarea pK_{disoc} a dimerilor acidului acetic variază liniar cu inversul constantei dielectrice a solventului.

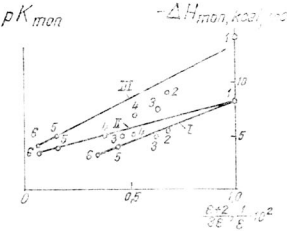


Fig. 4.4. — Dependența valorilor pK_{mon} ale acidului acetic de rapoartele $(\varepsilon + 2)/3\varepsilon$ (I) și $1/\varepsilon$ (II) și a valorii ΔH_{mon} de raportul $1/\varepsilon$ (III):
(1)-vapori; (2)—C_6H_{14}; (3)—CCl_4; (4)—CS_2; (5)—C_6H_5Cl; (6)—$C_6H_5NO_2$.

Capacitatea de asociere prin legături de hidrogen depinde de proprietățile donoare sau acceptoare de electroni ale moleculelor A—H. Acizii carboxilici formează în soluție în special dimeri ciclici [7, 8]. Asocierea alcoolilor și fenolilor este mai complexă. Acești compuși formează în soluție dimeri, trimeri și multimeri, cărora li se atribuie o structură liniară sau ciclică. Problema structurii asociațiilor alcoolilor și fenolilor nu poate fi considerată ca definitiv elucidată [9—11].

Scăderea stabilității complecșilor H determină o micșorare a tendinței moleculelor A—H de a forma asociații $(A—H)_n$ cu $n > 2$. Astfel, s-a observat că în cazul fenolilor polifluorurați are loc o autoasociere de tip monomer ⇌ dimer, în timp ce în soluțiile fenolului și monofluorfenolului se constată prezența trimerilor ciclici, tetramerilor și polimerilor liniari [12].

4.3. Deplasarea echilibrelor în reacțiile de complexare

Deplasarea echilibrelor în reacțiile de complexare sub influența solventului prezintă o importanță teoretică și practică remarcabilă. Într-adevăr, stabilitatea complecșilor într-un anumit mediu de reacție determină puritatea și randamentul de obținere a acestor substanțe.

În tabela 4.3 sînt prezentate constantele de formare a complexului în reacția dintre clorura de trifenilmetil și pentaclorura de stibiu în solvenți cu donicitate diferită [13].

$$(C_6H_5)_3CCl + SbCl_5 \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^+ + SbCl_6^-$$

Se observă o creştere sistematică a constantei de formare, $K_{SbCl_6^-}$, a complexului anionic rezultat odată cu micşorarea numărului donor, DN_{SbCl_5} al solventului utilizat (vezi 1.2.1). Solvenţii cu donicitate mare nu favorizează stabilitatea complexului, deoarece solvatează puternic reactantul $SbCl_5$, micşorîndu-i astfel puterea de acceptor.

Tabela 4.3. Constantele de formare, $K_{SbCl_6^-}$ a complexului în reacţia dintre $(C_6H_5)_3CCl$ şi $SbCl_5$ în solvenţi cu donicitate diferită [13]

Solvent	DN_{SbCl_5}	$K_{SbCl_6^-}$
1,2-Dicloretan	0,1	$>10^6$
Clorură de sulfuril	0,1	$>10^5$
Clorură de tionil	0,4	$>10^2$
Clorură de benzoil	2,3	$>10^5$
Oxiclorură de fosfor	11,7	1×10^2
Acetonitril	14,1	10^5
Carbonat de 1,2-propandiol	15,1	3×10^2
Acid difluorfosfenilic	16,4	1×10^2
Acid diclorfosfenilic	18,5	4×10^1
Trimetilfosfat	23,0	2×10^0
Dimetilformamidă	26,6	5×10^{-2}
Dimetilsulfoxid	29,8	4×10^{-2}
Piridină	33,1	$<10^{-2}$

Din figura 4.5 [13] rezultă că între logaritmul constantei de echilibru, $\log K_{SbCl_6^-}$, şi numerele donoare ale solvenţilor există o relaţie liniară. Se explică astfel şi aici ca şi în alte cazuri utilitatea noţiunii de donicitate a solventului în explicarea şi corelarea unor fenomene chimice.

Rolul important al donicităţii solvenţilor în deplasarea echilibrelor chimice a fost demonstrat şi în cazul complexării clorurii mercurice cu trifenilclormetanul (tab. 4.4) [13]. Constanta de formare a complexului mercuric, după cum rezultă din tabelă se corelează cu donicitatea solvenţilor şi nu cu constantele dielectrice ale acestora.

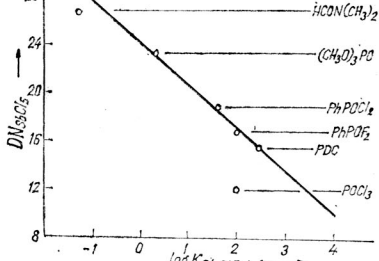


Fig. 4.5. — Corelarea constantei de formare K a ionului complex $SbCl_6^-$ cu donicitatea DN a unor solvenţi.

Dacă solvenții utilizați au o natură chimică apropiată, atunci logaritmul constantei de formare a complexului variază liniar cu inversul constantei dielectrice, conform relației (4.6). Într-adevăr, o asemenea corelare se semnalează în cazul unor complecși sulfocianici ai cadmiului în amestecuri diferite de apă-metanol (fig. 4.6) [1].

Tabela 4.4. Constanta de formare, K, a complexului $[(C_6H_5)_3C^+]$ $[HgCl_3]^-$ în solvenți cu donicitate diferită [13]

Solvent	DN_{SbCl_5}	K	ε
$(C_4H_9O)_3PO$	25,6	10^{-4}	7
$C_6H_5POCl_2$	18,5	10^{-2}	26
$POCl_3$	11,7	10^{-1}	14
C_6H_5Cl	mic	7	5,6

Apa și metanolul au o putere de solvatare apropiată, dar amestecarea lor în diverse proporții determină o variație a constantei dielectrice a amestecului.

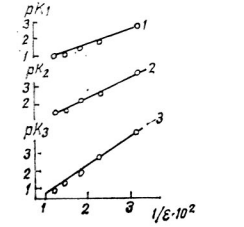


Fig. 4.6. — Relația între valorile pK_{com} ale complecșilor sulfocianici ai cadmiului și constanta dielectrică: (1)—$CdSCN^+$; (2)—$-Cd(SCN)_2$; (3)—$Cd(SCN)_3^-$

4.4. Tăria acizilor și bazelor în solvenți neapoși

Aciditatea și bazicitatea substanțelor depind de natura solventului. Într-adevăr, o substanță oarecare poate funcționa ca acid sau ca bază, după cum în reacția cu solventul ea cedează sau acceptă protoni. Așa de exemplu, acidul acetic se comportă ca o bază față de acidul sulfuric și ca un acid față de apă:

$$H_2SO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons HSO_4^- + CH_3COOH_2^+$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

În mediul solvenților protogeni scade numărul substanțelor care manifestă proprietăți acide și crește numărul celor care manifestă proprietăți bazice.

În cazul unui acid HA, care transferă protoni solventului S, conform reacției:

$$HA + S \rightleftharpoons HS^+ + A^-$$

constanta de aciditate, K_a, în raport cu acest solvent se exprimă prin relația:

$$K_a = \frac{[HS^+][A^-]}{[HA]} \qquad (4.10)$$

Din relația (4.10) rezultă că tăria acidului depinde în primul rînd de bazicitatea solventului care determină ionizarea. Tăria acidului mai depinde și de constanta dielectrică a solventului, deoarece în urma ionizării

rezultă mai întîi perechi de ioni (HS^+, A^-) care se disociază apoi în ioni liberi :

$$HS^+,\ A^- \rightleftharpoons HS^+ + A^-$$

Tăria acizilor este diferențiată de solvenții cu constante dielectrice mici și nivelată de solvenți cu constante dielectrice mari.

Proprietățile acizilor și bazelor au fost studiate în diverși solvenți neapoși și în special în acid acetic. Comportarea acizilor și bazelor în mediu de acid acetic a fost studiată de Conant și Hall [14—18], Kolthoff și Bruckenstein [19—21], Izmailov și Škodin [22—29] și de alți autori [30—32].

Tabela 4.5. Valorile pK_a ale unor acizi în apă și în unii solvenți acizi [1]

Acidul	Solvent			
	H_2O	CH_3COOH	$CH_2ClCOOH$	HCOOH
$HClO_4$	0	2,70	1,1	0,56
CF_3SO_3H	0	3,30	2,4	—
$H_2S_2O_7$	—	3,80	1,6	—
H_2SO_4	0	4,30	1,94	0,94
H_2SeO_4	0	—	—	—
H_3PO_4	1,80	4,40	—	—
HNO_3	0	5,10	—	—
CF_3COOH	0,23	5,40	—	—
CCl_3COOH	0,7	11,60	—	—

În mediu de acid acetic în raport cu apa numărul substanțelor care manifestă proprietăți acide scade ; astfel, acizii carboxilici nu se comportă ca acizi în acid acetic, iar acizii tari în apă devin slabi în acest acid [22, 26]. Scăderea tăriei acizilor în acid acetic este determinată nu numai de bazicitatea sa mică, dar și de constanta dielectrică scăzută ($\varepsilon = 6{,}13$).

În tabela 4.5 sînt prezentate valorile pK_a ale unor acizi în apă și în unii solvenți acizi [1]. După cum era de așteptat, acizii protogeni sînt mai slabi în acid acetic decît în apă, deoarece apa este mai bazică și are o constantă dielectrică mult mai mare decît acidul acetic. Deși acidul formic este mai puțin bazic decît acidul acetic ($\varepsilon = 6{,}13$), acizii protogeni sînt mai tari în acid formic, care are o constantă dielectrică mult mai mare ($\varepsilon = 57$).

Tabela 4.6. Valorile pK_b ale unor baze în apă și în unii solvenți acizi [33]

Baza	Solvent			
	H_2O	HCOOH	CH_3COOH	C_2H_5COOH
Piridină	8,85	0,27	4,45	9,68
Dietilamină	3,02	0,53	4,50	9,54
α-Picolină	7,52	—	4,32	9,51
Piperidină	2,80	—	4,40	9,50
Antipirină	12,49	—	5,10	10,87
Uree	13,82	1,10	6,90	10,87
Tiouree	14,96	—	6,60	10,59

Substanțele care nu manifestă proprietăți bazice în apă, cum sînt cofeina, teobromina și altele, se comportă ca baze în acid acetic, de la care acceptă protoni. În tabela 4.6 sînt prezentate valorile pK_b ale unor

baze în apă și în solvenți acizi [33]. În tabelă se observă că bazele sînt mai slabe în acid propionic decît în acid acetic, deoarece acidul propionic are o constantă dielectrică mai mică ($\varepsilon = 3{,}44$).

În acizi de aceeași natură, cum sînt acizii formic, acetic și propionic, valorile pK_b ale bazelor depind liniar de inversul constantei dielectrice a solventului [33, p. 31], așa cum se observă în figura 4.7.

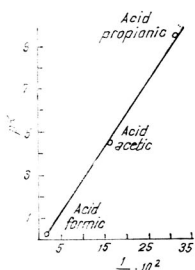


Fig. 4.7. — Dependența valorilor pK_B ale dietilaminei de constanta dielectrică a solvenților acizi.

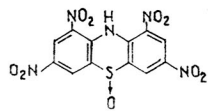
În solvenți bazici crește numărul substanțelor care manifestă proprietăți acide și scade numărul celor care manifestă proprietăți bazice. Astfel, tăria acizilor slabi crește, iar mulți dintre acizii slabi devin tari. În mediu de amoniac lichid valorile pK_a ale majorității acizilor variază în intervalul 2,5 —4.4. Tăria acizilor slabi în apă, cum sînt acizii cianhidric și sulfhidric, crește considerabil în amoniac lichid. Acizii tari în apă au în amoniac lichid $pK_a \simeq 2$, deoarece amoniacul are o constantă dielectrică ($\varepsilon = 21$) de circa patru ori mai mică decît a apei.

Influența constantei dielectrice asupra disocierii acizilor în solvenți bazici, cum sînt hidrazina ($\varepsilon = 52$) și piridina ($\varepsilon = 12{,}5$), este evidentă. Acizii care au în apă valori pK_a cuprinse în intervalul 3 —5 disociază total în hidrazină, deoarece acest solvent are o bazicitate pronunțată și o constantă dielectrică relativ mare. Acizii tari în apă (percloric, clorhidric și bromhidric) au în piridină valori pK_a între 3 și 5, din cauză că acest solvent, deși este bazic, are o constantă dielectrică mult mai mică decît cea a apei. În mediu de etilendiamină, care are un caracter bazic pronunțat, nici un acid nu este disociat total din cauza constantei dielectrice scăzute a acestui solvent ($\varepsilon = 12{,}5$).

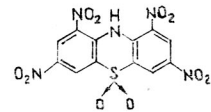
Tăria unui acid depinde nu numai de bazicitatea și constanta dielectrică a solventului, dar și de ușurința cu care moleculele solventului pătrund la centrul de aciditate, adică de efectul steric. Un asemenea efect a fost observat de Băileanu și colab. [34] în cazul ionizării legăturii N—H din compușii nitrofenotiazinici I — IV în solvenți cu bazicitate diferită.

În absența unui efect steric este de așteptat o aciditate mai mare la compușii cu patru grupări nitro, I și II, în raport cu compușii cu trei grupări nitro, III și IV. Într-adevăr, ipoteza se verifică în mediu de THF, MEC și DMSO, așa cum rezultă din compararea valorilor pK_a trecute în tabela 4.7. În acetonitril și în NaOH 0,75 N în DMF—H_2O (1 : 3, V/V) valorile pK_a ale celor 4 compuși nitrofenotiazinici sînt nivelate. Întrucît acetonitrilul este un solvent cu bazicitate mică în scara lui Agami [35], fenomenul

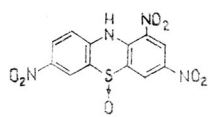
de nivelare a acidității, menționat mai sus, poate fi explicat ușor numai dacă se admite că moleculele de acetonitril pătrund mai greu la centrul de aciditate în compușii I și II decît în compușii III și IV. Într-adevăr, centrul de aciditate N—H este ecranat steric de două grupări nitro înve-



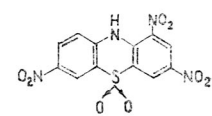
I



II



III



IV

cinate în compușii I și II și de o singură grupare nitro în compușii III și IV. Nivelarea acidității compușilor nitrofenotiazinici I—IV în NaOH ,75 N în DMF—H_2O (1 : 3, V/V) este cauzată de bazicitatea puternică a anionului hidroxilic, OH^-, și a moleculelor de DMF. Dimpotrivă, alți solvenți, cum sînt THF, MEC și DMSO, deși sînt mai bazici decît acetonitrilul în scara lui Agami [35], diferențiază aciditatea compușilor nitrofenotiazinici cu 3 și cu 4 grupări nitro, așa cum rezultă din compararea valorilor pK_a, trecute în tabela 4.7. Acest fapt poate fi înțeles admițînd că moleculele acestor solvenți pătrund practic cu aceeași ușurință la centrul de aciditate N—H, ecranat steric de o grupare sau de două grupări nitro.

Tabela 4.7. Valorile pK_a ale compușilor nitrofenotiazinici I — IV în diverși solvenți [34]

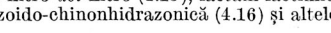
Substanță \ Solvent	THF	AN	MEC	DMSO	NaOH 0,75N în DMF—H_2O (1 : 3, V/V)
I	6,19	5,21	4,80	2,99	3,90
II	6,85	5,14	4,90	3,11	3,84
III	7,18	5,75	7,15	4,24	3,92
IV	7,08	5,40	7,41	4,38	3,97

4.5. Rolul solvenților în echilibrele tautomere

Izomerii dinamici sau tautomerii diferă între ei prin poziția în moleculă a unui atom de hidrogen și a unei duble legături și se transformă ușor unii în alții printr-o reacție de echilibru.

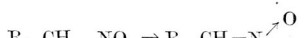
Prezența tautomerilor într-un sistem poate fi pusă ușor în evidență cu ajutorul spectrelor de absorbție electronice, IR, și RMN. Substanțele tautomere reacționează adesea în acord cu două sau mai multe formule de structură diferite.

În chimia organică se cunosc tipurile de tautomerie ceto-enolică (4.11), tion-tiolică (4.12), nitro-*aci*-nitro (4.13), lactam-lactimică (4.14), benzoido-chinoidă (4.15), azoido-chinonhidrazonică (4.16) și altele.

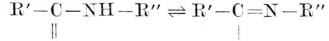


(4.11)

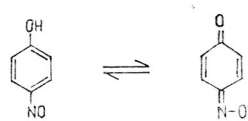
(4.12)



(4.13)



(4.14)



(4.15)

(4.16)

Pentru doi tautomeri A_1 și A_2, care se transformă unul în celălalt putem scrie reacția reversibilă :

$$A_1 \rightleftharpoons A_2$$

iar constanta de echilibru tautomer, K_T, are valoarea :

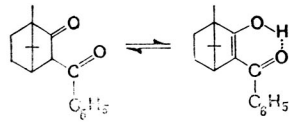
$$K_T = \frac{[A_2]}{[A_1]} \tag{4.17}$$

Influența solventului asupra echilibrului tautomer rezidă în diferența de solubilitate respectiv de solvatare a celor doi tautomeri în solventul folosit. În baza unei reguli empirice constanta de echilibru tautomer, K_T,

este proporțională cu raportul dintre solubilitatea formei enolice, S_e, și cea a formei cetonice, S_c [36, 37].

$$K_T = \frac{[\text{Enol}]}{[\text{Cetonă}]} = G\frac{S_e}{S_c} \tag{4.18}$$

Constanta G este caracteristică sistemului tautomer ceto-enolic și este independentă de solvent. Valabilitatea acestei relații a fost verificată de Dimroth în cazul 3-benzoilcamforului (V), la care formele cetonică și enolică sînt izolabile, iar solubilitatea acestora poate fi ușor determinată, deoarece viteza de izomerizare este mică (vezi tab. 4.8) [36].



Va Vb

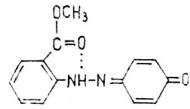
Influența solventului asupra echilibrului tautomer este ușor de prevăzut. Astfel, dacă solventul stabilizează mai puternic prin solvatare forma tautomeră inițială, echilibrul este deplasat spre stînga. Dimpotrivă, dacă solventul solvatează predominant tautomerul care rezultă din reacție, echilibrul se deplasează spre dreapta.

Un rol deosebit în deplasarea echilibrului tautomer revine și factorului steric. Astfel, s-a arătat că în cazul arilazofenolilor cu substituenții în poziția *orto* față de gruparea azo influența solvenților este diferită [38, 39]. Într-adevăr, în acest caz, dacă este posibilă apariția unor legături de hidro-

Tabela 4.8. Echilibrul ceto-enolic al 3-benzoilcamforului în 5 solvenți diferiți la 0°C [36]

Solvent	K_T	S_e/S_c	G
Dietileter	6,81	6,39	1,06
Ester acetilacetic	1,98	1,81	1,09
Etanol	1,67	1,57	1,06
Metanol	0,87	0,75	1,15
Acetonă	0,87	0,89	1,06

gen intramoleculare, este favorizată formarea structurii chinonhidrazonice (VI); formarea legăturilor de hidrogen între arilazofenoli și solvent determină, dimpotrivă, o stabilizare a formei azo.



VI

Deoarece formele tautomere sînt în general polare, este de aşteptat o corelare liniară între valorile pK_T şi inversul constantei dielectrice a mediului, atunci cînd se folosesc solvenţi cu structură chimică asemănătoare (fig. 4.8) [1].

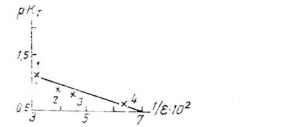


Fig. 4.8. — Relaţia între constanta de transformare tautomeră a esterului acetilacetic şi constanta dielectrică : (1)-metanol : (2)-etanol : (3)-propanol ; (4)-alcool amilic.

De o deosebită importanţă este şi faptul că valorile $pK_T^{S_1}$ şi $pK_T^{S_2}$ ale unor substanţe tautomere în doi solvenţi diferiţi, S_1 şi S_2, se corelează liniar [1] :

$$pK_T^{S_1} = pK_T^{S_2} + \text{const.} \qquad (4.19)$$

Din figura 4.9 se observă că relaţia (4.19) se verifică excelent pentru unele substanţe tautomere în unele perechi de solvenţi [1].

Din relaţia (4.19) mai rezultă că, dacă se cunosc valorile pK_T ale substanţelor A, B, C, D, ... în solventul S_1 şi valorile pK_T pentru două din aceste substanţe (de exemplu, A şi B) în solventul S_2, se pot calcula toate valorile pK_T în solventul S_2 pentru toate celelalte substanţe.

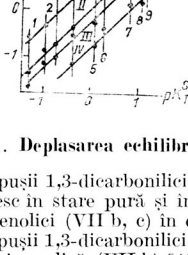
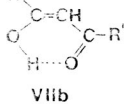


Fig. 4.9. — Dependenţa $pK_T^{S_1} - pK_T^{S_2}$ pentru unele perechi de solvenţi : (I) — metanol-acid formic ; (II) — metanol-acid acetic ; III — metanol-etanol ; IV — metanol-eter etilic. (1)-dibenzoilmetan ; (2)-benzoilacetonă ; (3)-acetildibenzoilmetan ; (4)-acetilacetonă ; (5)-benzoilcamfor ; (6)-acetilcamfor ; (7)-ester metilic al acidului benzoilacetic ; (8)-acetoacetanilidă ; (9)-ester acetoacetic.

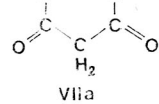
4.5.1. **Deplasarea echilibrului ceto-enolic**

Compuşii 1,3-dicarbonilici, la care aparţin β-dicetonele şi β-cetoesterii, se găsesc în stare pură şi în soluţie sub formă de tautomeri cetonici (VII a) şi enolici (VII b, c) în echilibru.

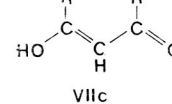
Compuşii 1,3-dicarbonilici alifatici enolizează în soluţie practic numai în formă *cis*-enolică (VII b) [40], care poate fi stabilizată printr-o legătură de hidrogen intramoleculară, în timp ce 1,3-dicetonele cicloalcanilor pot enoliza, în funcţie de mărimea ciclului, în *trans*- sau *cis*-enoli [41].



VIIb



VIIa



VIIc

Întrucît forma cetonică a unei dicetone este în general mai polară decît forma *cis*-enolică chelatizată, raportul [enol]/[cetonă] depinde mult de polaritatea solventului.

În tabela 4.9 sînt prezentate constantele de echilibru tautomer [42] ale esterului acetilacetic și acetilacetonei determinate cu ajutorul spectre-

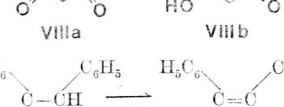
Tabela 4.9. Constantele de echilibru tautomer ale esterului acetilacetic (K_T) și ale acetilacetonei (K'_T) în diferiți solvenți la 33±2° (fracția molară a substanței dizolvate = 0,1) [42]

Solvent	K_T	% Enol	K'_T	% Enol
Fază gazoasă[a)]	0,74	42,6[a)]	11,7	92,1[a)]
n-Hexan	0,64	39	19	95
Dietileter	0,29	22	19	95
Benzen	0,19	16	8,1	89
Cloroform	0,081	7,5	6,7	87
Metanol	0,062	5,8	2,8	74
Acetonitril	0,052	4,9	1,6	62
Dimetilsulfoxid	0,023	2,2	1,6	62
Acid acetic	0,019	1,9	2,0	67

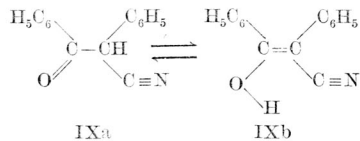
[a)] La 30°C.

lor RMN în mai mulți solvenți. Conform tabelei, conținutul în *cis*-enol pentru compușii 1,3-dicarbonilici este mai mare în solvenți aprotici nepolari decît în solvenți protici și polari. Scăderea conținutului în enol pe măsură ce crește polaritatea solventului poate fi atribuită procesului de chelatizare a enolului [41, 43—45]. Chelatizarea intramoleculară prin legături de hidrogen maschează caracterul polar al grupării hidroxienolice și din această cauză trecerea la solvenți polari sau la solvenți care pot forma legături de hidrogen determină o scădere a conținutului de enol în soluție.

Dimpotrivă, în cazul 1,3-dicetonelor cicloalcanilor cu cicluri din 4, 5 și 6 atomi, la care geometria moleculei nu permite formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare, conținutul în enol este mai mare în solvenți polari decît în cei nepolari. Un exemplu elocvent în acest sens este enolizarea dimedonei (VIII a, b) [41]. Cianocetona (IX) nu poate forma legături de hidrogen intramoleculare din cauza liniarității grupării C≡N și, deci, și în acest caz conținutul în formă enolică este mai mare în solvenți polari decît în cei nepolari [46].

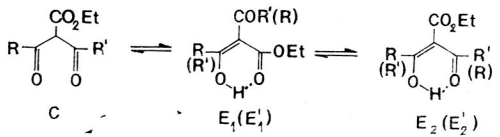


VIIIa VIIIb



IXa IXb

Un studiu important și foarte interesant privind influența solvenților asupra echilibrului tautomer la unii esteri β-cetonici, cum sînt dibenzoilacetatul de etil(X), benzoilacetilacetatul de etil (XI) și diacetilacetatul de etil(XII), a fost efectuat de către Courtot și colab. [47]. Urmărind conținutul din fiecare tautomer la echilibru în solvenți cu polaritate diferită, acești autori au folosit metoda dozării cu brom, elaborată de Meyer și modificată de Park [48], precum și spectroscopia în UV, IR și RMN.



C $E_1(E_1')$ $E_2(E_2')$

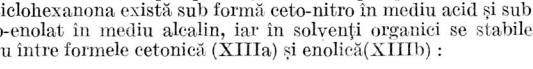
(X) $R = R' = C_6H_5$(C, E_1, E_2)

(XI) $R = C_6H_5$; $R' = CH_3$(C, E_1, E_1', E_2, E_2')

(XII) $R = R' = CH_3$(C, E_1, E_2)

Fiecare compus simetric (R = R'), prezentat mai sus, poate exista în 3 forme tautomere (C, E_1 și E_2), în timp ce unul asimetric ($R \neq R$) poate exista în 5 forme tautomere (C, E_1, E_1', E_2, E_2'), deoarece în ultimul caz enolizarea poate avea loc la radicalul RCO sau la radicalul R'CO. În această lucrare s-a demonstrat experimental că structurile enolice sînt numai în formă chelatizată și că gruparea ester nu enolizează.

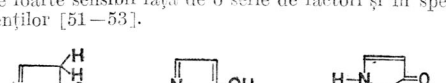
Tautomeria ceto-enolică a fost studiată și în cazul α-nitrocetonelor alifatice și ciclice de către Deswarte și colab. [49]. Acești autori au arătat prin determinări polarografice și cu ajutorul spectrelor în UV și RMN că α-nitrocetonele $EtCOCH_2NO_2$(XIII), $MeCOCH_2NO_2$, $MeCOCHMeNO_2$ și 2-nitrociclohexanona există sub formă ceto-nitro în mediu acid și sub formă de nitro-enolat în mediu alcalin, iar în solvenți organici se stabilește un echilibru între formele cetonică (XIIIa) și enolică(XIIIb) :



XIIIa XIIIb

4.5.2. Deplasarea altor echilibre tautomere

În literatură este descrisă influența solvenților și asupra altor echilibre tautomere. Așa de exemplu, Deschamps și colab. [50] au studiat echilibrul tautomer al 5-pirazolonelor. Echilibrul între formele tautomere CH_2, OH și NH ale 5-pirazolonelor (XIV) substituite la atomul de azot din poziția 1 este foarte sensibil față de o serie de factori și în special față de natura solvenților [51—53].



XIV(CH_2) XIV(OH) XIV(NH)

Autorii menționați [50] au studiat aceste echilibre tautomere cu ajutorul spectrelor UV și RMN, iar rezultatele obținute sînt date în tabelele 4.10 și 4.11. În tabela 4.10 se observă o scădere netă a conținutului tautomerului CH_2 pentru cele 4 pirazolone studiate în solvenți aprotici, atunci cînd crește bazicitatea solventului exprimată în scara Agami [35]. Această

Tabela 4.10. Procentul formei CH_2 pentru unele 5-pirazolone (solvenții sînt trecuți în ordinea creșterii bazicității) [50]

Solvent	Substituenți			
	1,3-dimetil-	1-fenil-3-metil-	1,3-difenil-	1-fenil-
$CHCl_3$	100	100	100	89
C_6H_6	94	—	—	—
CH_3NO_2	88	—	100	78
$C_6H_5NO_2$	87	—	—	67
CH_3CN	85	100	85	50
TMSO	66	84	73	32
CH_3COCH_3	63	81	57	21
Dioxan	68	89	77	—
THF	47	81	38	12
DMF	20	28	12	0
Piridină	15	18	0	0
DMSO	8	18	0	0
HMPT	0	0	0	0

Tabela 4.11. Procentul aproximativ al formelor tautomere NH și OH pentru 1,4-dimetilpirazolonă-5 în unii solvenți hidroxilici [50]

Solvent	% NH	% OH
CF_3CH_2OH	100	0
H_2O	95	5
CH_3OH	80	20
CH_3CH_2OH	71	29
$(CH_3)_2CHOH$	63	27
$(CH_3)_3COH$	46	54

scădere a conținutului în izomer CH_2 favorizează forma OH [53]. Solvenții bazici stabilizează izomerul OH. Forma NH este preponderentă în solvenți hidroxilici (tab. 4.11). Influența constantei dielectrice nu pare să fie în acest caz esențială. Într-adevăr, trifluoretanolul, care are o constantă dielectrică apropiată de cea a etanolului, dar este mult mai acid decît etanolul, determină o creștere netă a conținutului tautomerului NH. Se poate astfel corela capacitatea donoare de protoni a solventului hidroxilat cu creșterea conținutului formei NH.

Studii interesante privind rolul solvenților în deplasarea echilibrelor tautomere au fost efectuate și în cazul unor acizi barbiturici. Astfel, este cunoscut faptul că în soluțiile acidului barbituric (XV) și în soluțiile unor derivați ai săi se stabilește un echilibru între forma tricarbonilică (FTC) și forma monohidroxilică (FMH) [54—56].

XV(FTC) XV(FMH)

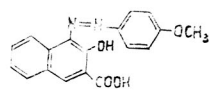
Slesarev și Ivin [57] au studiat spectrofotometric poziția echilibrului tautomer la acidul barbituric și unii derivați ai săi în apă, alcool apos, metanol și dioxan. Acești autori au determinat constantele de echilibru

tautomer și au calculat constantele de aciditate pentru fiecare tautomer. Ei au găsit relația liniară:

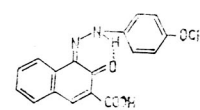
$$pK_a^{H_2O} = f(pK_a^{alcool\ 50\%}) \tag{4.20}$$

care este generală pentru acizii barbiturici și pentru 1,3-indandione. S-a arătat că solvatarea specifică joacă un rol important în stabilirea echilibrului tautomer.

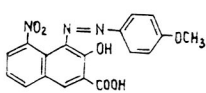
De o importanță remarcabilă teoretică și practică este și tautomeria azo-chinonhidrazo în cazul coloranților azoici. Recent Stepanov și colab. [58] au studiat spectrofotometric astfel de echilibre tautomere la coloranții XVI — XIX.



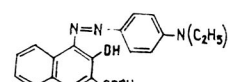
XVIa



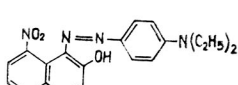
XVIb



XVII



XVIII



XIX

Formele azo și chinonhidrazo ale coloranților XVIII și XIX prezintă benzi de absorbție corespunzător la 550 și 620 nm; la coloranții XVI și XVII forma azo absoarbe la 420, iar cea chinonhidrazonică la 530 nm.

În figura 4.10 sînt prezentate spectrele de absorbție electronice ale azocolorantului XVI în amestecuri de DMF—$CHCl_3$ de compoziție diferită. Din figură se observă că la concentrații mari de DMF în amestecul celor doi solvenți crește conținutul de formă azo (420 nm) și scade conținutul formei chinonhidrazonice (530 nm).

În tabela 4.12 este prezentată variația conținutului procentual al formei azo și chinonhidrazo pentru coloranții XVI—XIX în sistemul DMF—$CHCl_3$ de compoziție diferită și în acid acetic de diferite concentrații. Se constată că la o creștere a polarității mediului (concentrație mai mare de DMF) conținutul formei chinonhidrazonice a coloranților XVI—XIX scade, probabil din cauza scindării legăturii de hidrogen intramoleculare care stabilizează această formă (vezi structura XVI b). Într-adevăr, în DMF pură coloranții azoici XVI și XVII există numai în forma tauto-

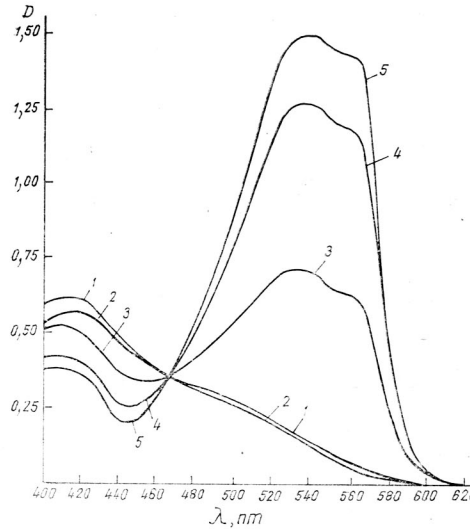


Fig. 4.10. — Spectrele de absorbție electronică a acidului 1-(4-metoxifenil) azo-2,3-oxinaftoic (XVI) în amestecuri de DMF—$CHCl_3$: (1)—100% DMF; (2)—50% DMF + 50% $CHCl_3$; (3)—30% DMF + 70% $CHCl_3$; (4)—20% DMF + 80% $CHCl_3$; (5)—8% DMF + 92% $CHCl_3$.

Tabela 4.12. Conținutul formelor tautomere pentru coloranții azoici XVI—XIX în amestecuri de DMF—$CHCl_3$ și în acid acetic de concentrații diferite [58]

Colorant	Conc. $CHCl_3$ în DMF, %	Conținutul tautomerilor, %		Conc. CH_3COOH, %	Conținutul tautomerilor, %	
		azo	chinon-hidrazo		azo	chinon-hidrazo
XVI	50	95,0	5,0	50—100	100	0
	70	81,0	21,5			
	80	65,0	38,0			
	92	58,0	45,5			
XVII	50	95,0	4,8	50—100	100	0
	70	90,0	8,0			
	80	81,0	19,4			
	92	52,5	47,4			
XVIII	50	95,0	3,7	50	95,0	4,0
	70	86,0	17,0	80	93,5	4,7
	80	71,5	28,0	90	92,0	7,5
	92	62,0	39,0	100	53,0	48,0
XIX	70	60,0	27,0	50	97,0	4,0
	80	33,3	67,0	80	94,0	7,0
	92	16,7	84,0	90	87,0	14,0
				100	29,0	71,5

meră azo. În solvenți puțin polari conținutul celor două forme tautomere este mult apropiat. Și în cazul coloranților azoici XVIII și XIX în solvenți polari predomină forma azo, dar conținutul formei chinonhidrazonice crește repede, atunci cînd scade polaritatea solventului; în cloroform colorantul azoic XIX se găsește în proporție de 84% în formă chinonhidrazonică.

În acid acetic glacial și diluat coloranții XVI și XVII se găsesc numai în formă azo, forma chinonhidrazonică fiind în aceste soluții complet instabilă. Coloranții XVIII și XIX se găsesc în acid acetic glacial și diluat în ambele forme tautomere.

În literatură se cunosc și alte studii spectrofotometrice privind influența solvenților asupra echilibrelor tautomere azo-chinonhidrazo în clasa coloranților azoici [59—61].

BIBLIOGRAFIE

1. Iu. Ia. Fialkov, A. N. Jitomirski și Iu. A. Tarasenko, „Fiziceskaia himia nevodnih rastvorov", Izd. Himia, Leningrad, 1973, cap. 9.
2. V. Gutmann și E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 257(1966).
3. N. Bjerrum, *Kgl. danske Vidensk. Selsk.*, **7**, 9(1926).
4. J. T. Denison și J. B. Ramsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2615(1955).
5. Y. Inami, H. K. Bodeusch și J. B. Ramsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4745(1961).
6. C. R. Witschongke și C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2472(1947).
7. M. Kirszenbaum, J. Corset și M. L. Josien, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1327(1971).
8. T. Sano, N. Tatsumoto, Y. Mende și T. Yasunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2673 (1972).
9. A. I. Brodski, V. D. Pohodenko și V. S. Kuț, *Uspehi Him.*, **39**, 753(1970).
10. I. S. Perelghin și T. F. Ahunov, *Optika i spectroskop.*, **33**, 246 (1972).
11. E. M. Wooley și L. G. Hepler, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3058 (1972).
12. A. Aarna, L. Melder și A. Suurpere, „Izv. Akad. Nauk. Est. SSR", Himia, geologhia, **20**, 210 (1971).
13. V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solution", Springer-Verlag, Wien, New York, 1968, cap. 2 și 6.
14. J. B. Conant și N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3047, 3062 (1927).
15. N. F. Hall și T. H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2367 (1928).
16. J. B. Conant și T. H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4436 (1930).
17. N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5115 (1930).
18. N. F. Hall, *Chem. Rev.*, **8**, 191 (1931).
19. I. M. Kolthoff, P. L. Elving și E. B. Sundell, „Treatise on Analytical Chemistry", New York, 1959.
20. I. M. Kolthoff și S. Bruckenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1 (1956); **79**, 1 (1957).
21. S. Bruckenstein și I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 10 (1956); **79**, 5915 (1957).
22. N. A. Izmailov, „Elektrohimia rastvorov", Izd. Himia, 1966.
23. N. A. Izmailov, Teză de doctorat, Kiev, 1948.
24. N. A. Izmailov și E. L. Gurevici, *Optika i spektoskopia*, **10**, 767 (1961).
25. A. M. Șkodin, Teză de doctorat, Universitatea A. M. Gorki, Harkov, 1960.
26. A. M. Șkodin, *Jurnal Fiz. Him.*, **34**, 1625 (1960).
27. A. M. Șkodin și L. P. Sadovniciaia, *Jurnal Fiz. Him.*, **36**, 1826 (1962).
28. A. M. Șkodin și L. P. Sadovniciaia, *Ukr. Him. Jurnal*, **30**, 773 (1964).
29. A. M. Șkodin și L. P. Sadovniciaia, *Him. i him. tehnol.*, **7**, 568 (1964).
30. B. Tremillion, *Bull. Soc. Chim. France*, **1960**, 1940, 1949.
31. D. Wegmann și W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 962 (1962).
32. Iu. Ia. Fialkov și Iu. Ia. Berovikov, *Ukr. Him. Jurnal*, **30**, 119 (1964).
33. A. P. Kreșkov, L. N. Bikova și N. A. Kazarian, „Titrarea în mediu neapos", Edit. tehnică, București, 1969, p. 30.
34. M. Răileanu, S. Florea și N. Mureșan, *Rev. Roumanie Chim.*, **28**, 381 (1983).
35. C. Agami și M. Caillot, *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 1990.
36. O. Dimroth, *Liebigs Ann. Chem.*, **377**, 127 (1910); **399**, 91 (1913); **438**, 58 (1924).
37. S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 84 (1966).

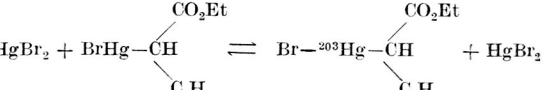
38. V. V. Ersov și G. A. Nikiforov, *Uspehi Him.*, **35**, 1953 (1966).
39. I. Ia. Berstein și O. F. Ghinsburg, *Uspehi Him.*, **41**, 177 (1972).
40. S. T. Yoffe, P. V. Petrovski, E. I. Fedin, K. V. Vatsuro, P. S. Burenko și M. I. Kabachnik, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 4525.
41. B. Eistert și W. Reiss, *Chem. Ber.*, **87**, 92 (1954); B. Eistert și F. Geiss, *Tetrahedron*, **7**, 1 (1959); B. Eistert și K. Schank, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 429.
42. M. T. Rogers și J. L. Burdett, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1516 (1965).
43. G. W. Wheland, „Advanced Organic Chemistry", ed. a 3-a, Willey, New York, London, 1960, cap. 14.
44. H. A. Staab, „Einführung in die theoretische organische Chemie", ed. a 4-a, Verlag Chemie, Weinheim, 1964, p. 642.
45. K. L. Lockwood, *J. Chem. Educ.*, **42**, 481 (1965).
46. P. B. Russel și J. Mentha, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4245 (1955).
47. P. Courtot, J. Le Saint și N. Platzer, *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 3281.
48. J. D. Park, H. A. Brown și J. R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4753 (1953).
49. S. Deswarte, M. C. Paris și P. Souchay, *C.R. Acad. Sci.*, Ser. C, **272**, 1229 (1971).
50. J. Deschamps et al., *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2929.
51. J. Elguero, R. Jaquier și G. Tarrago, *Bull. Soc. Chim. France*, **1967**, 3780.
52. A. R. Katritzky și F. N. Maine, *Tetrahedron*, **20**, 299 (1964).
53. A. Maquesteau et al., *Bull. Soc. Chim. Belges*, **80**, 17 (1971).
54. J. J. Fox și D. Shugar, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **61**, 44 (1952); Iu. N. Schenker și Iu. I. Pomerantev, *Jurnal Fiz. Him.*, **30**, 79 (1956).
55. M. Eigen, G. Ilgenfritz și W. Krause, *Chem. Ber.*, **98**, 1623 (1965).
56. B. A. Ivin et al., *Jurnal Org. Him.*, **6**, 1313 (1970).
57. V. I. Slesarev și B. A. Ivin, *Jurnal Org. Him.*, **10**, 113 (1974).
58. B. I. Stepanov, V. F. Traven, S. E. Voinova și G. P. Cialih, *Jurnal Org. Him.*, **17**, 1291 (1981).
59. L. A. Gribov, Iu. M. Dedkov și A. V. Kotov, „Stroenie molekul i cvantovaia himia", Naukova dumka, Kiev, 1970, p. 150.
60. Iu. M. Dedkov și A. V. Kotov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. him.*, **1972**: 1503.
61. T. F. Rudometkina, V. M. Ivanov și A. I. Busev, *Jurnal Analit. Him.*, **32**, 1277 (1977).

5. INFLUENȚA SOLVENȚILOR ÎN REACȚIILE DE SINTEZĂ ALE COMPUȘILOR ORGANICI. DETERMINAREA CONFORMAȚIEI MOLECULELOR

Influența solvenților în sinteza chimică prezintă o importanță teoretică și practică remarcabilă. Într-adevăr, sinteza unui număr mare de complecși, cu o compoziție și o structură din cele mai variate, nu poate fi realizată decît în solvenți neapoși (vezi cap. 3). Solvenții permit de asemenea controlul sintezei organice, unde poate fi influențată viteza de reacție și pot fi deplasate echilibre sau centri de reacție ale moleculelor în sensul dorit sau pot fi inhibate reacții paralele nedorite. În sinteza organică natura solventului mai determină frecvent geometria moleculelor în formare. Așa de exemplu, solvenții determină adiția la dubla legătură în *cis* sau în *trans*, menținerea sau inversia de configurație în reacțiile de substituție precum și conformația moleculelor. Polimerizarea stereospecifică a monomerilor sau compoziția copolimerilor sînt controlate de asemenea de către solvent.

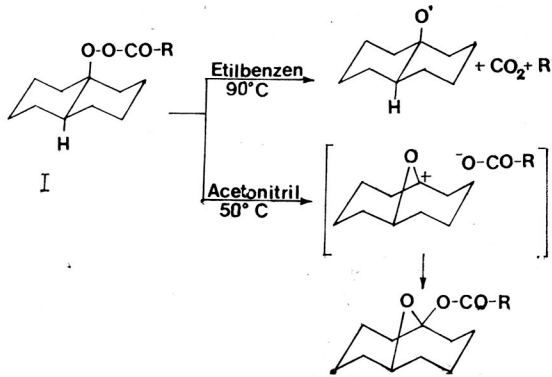
5.1. Schimbarea mecanismului de reacție

O sinteză organică poate decurge uneori în diverși solvenți cu mecanisme diferite, obținîndu-se în final unul și același produs de reacție. Astfel, Reutov [1], studiind schimbul izotopic între α-brommercurfenilacetatul de etil și bromura mercurică radioactivă, a demonstrat că reacția de schimb are loc în piridină, DMF și etanol după un mecanism SE2, iar în DMSO, care este un solvent ionizant, după mecanismul SE1.



În alte cazuri, o schimbare de solvent are ca rezultat schimbarea mecanismului și natura produșilor de reacție. Într-adevăr, un asemenea caz se întîlnește la descompunerea peresterilor de tip (I) [2], care în etilbenzen

(solvent nepolar) se descompun homolitic, iar în acetonitril (solvent polar) se descompun heterolitic.

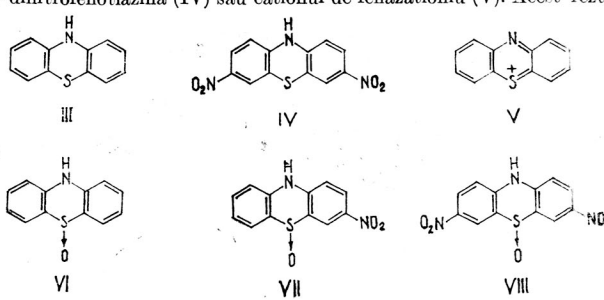


De asemenea, termoliza arilazosulfurilor (II) decurge în solvenți aprotici nepolari după un mecanism homolitic, în timp ce în solvenți protici predomină mecanismul heterolitic [3, 4].

$$Ar-N=N-SR \xrightarrow{\text{homoliză}} [Ar-N=N\ldots SR]^{\neq} \longrightarrow Ar-N=N\cdot + \cdot SR$$
$$\text{II} \xrightarrow{\text{heteroliză}} [Ar-\overset{\delta+}{N}{=}N\ldots \overset{\delta-}{SR}]^{\neq} \longrightarrow Ar-\overset{+}{N}\equiv N + {}^{-}SR$$

Într-adevăr, în solvenți polari complexul activat dipolar, care generează ionii de diazoniu și de sulfură, este stabilizat mai bine prin solvatare în raport cu complexul activat nepolar, care conduce la specii radicalice.

Se cunosc și reacții în care mecanismul și natura produșilor finali se schimbă sub influența solventului într-un mod spectaculos. Astfel de fenomene se înregistrează atunci cînd în solventul folosit unul din reactanți poate suferi anumite transformări. Așa de exemplu, Răileanu [5] a constatat că în medii diferite acidul azotos transformă fenotiazina (III) în fenotiazin-5-oxid (VI), 3-nitro- (VII) și 3,7-dinitrofenotiazin-5-oxid (VIII), 3,7-dinitrofenotiazină (IV) sau cationul de fenazationiu (V). Acest rezultat



se explică prin transformarea acidului azotos în diferiți solvenți în dioxid de azot, acid azotic sau în cationul de nitrozoniu, așa cum se indică în reacțiile [6]:

$$2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O \tag{5.1}$$

$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2 \tag{5.2}$$

$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2 \tag{5.3}$$

$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2NO^+HSO_4^- + H_3O^+HSO_4^- \tag{5.4}$$

Fenotiazina (III) posedă un sistem de electroni foarte mobil și din această cauză în reacțiile de substituție ale acestui heterociclu, dacă reactanții au și caracter oxidant, substituția nucleului este precedată în general de oxidare. S-a putut demonstra că fenotiazina (III) se oxidează selectiv cu dioxid de azot, acid azotic și cat ionul de nitrozoniu.

În tabela 5.1 sînt prezentați produșii de reacție ai fenotiazinei (III) cu acidul azotos în diferiți solvenți. În această tabelă se observă că în cloro-

Tabela 5.1. Produșii obținuți din fenotiazină cu acidul azotos în diferiți solvenți sau în amestecuri de solvenți [5]

Mediul de reacție	Cantitatea de fenotiazină (mmoli/l)	Concentrația azotitului (mmoli/l)	Produsul obținut				
			IV	V	VI	VII	VIII
$CHCl_3$	—	—	+				
CH_3COOH	50,20	724,6	+				
CH_3COOH 10%	50,20	724,6	+				
CH_3COOH 20%	50,20	724,6	+		+*)		
$HCOOH$ 56%	55,78	322,0			+		
H_3PO_4 37%	62,75	724,6			+		
H_2SO_4 2%	50,20	579,7	+		+**)		
H_2SO_4 14%	50,20	579,7			+		
H_2SO_4 50%	50,20	579,7				+	+
$HClO_4$ 37%	50,20	579,7				+	
H_2SO_4 50% în Cl_3COOH	100,40	579,7		+			

*) Urme de substanță; **) substanță puțină.

form, în acid acetic și în acid acetic 10%, acidul azotos transformă fenotiazina numai în 3,7-dinitrofenotiazină (IV). Agentul de nitrare în acești solvenți este dioxidul de azot, NO_2, care rezultă din reacția (5.2), iar nitrarea poate fi explicată prin mecanismul de reacție din schema 5.1 [5].

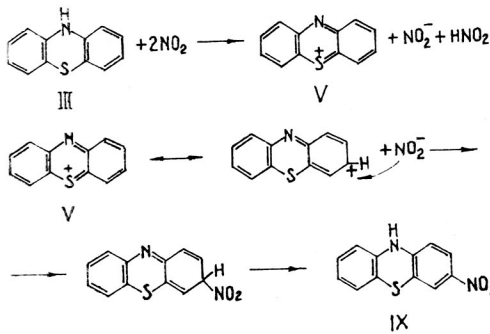
3-Nitrofenotiazina (IX) din schema 5.1 se transformă ulterior în 3,7-dinitrofenotiazină (IV) printr-un mecanism similar.

Selectivitatea dioxidului de azot în reacția de oxidare a unor compuși fenotiazinici se manifestă prin captarea de electroni și de protoni din nucleu și nu prin donarea atomilor de oxigen.

În acid acetic 20% și acid sulfuric 2% (tab. 5.1), care sînt medii apoase cu aciditate mică, acidul azotos transformă fenotiazina (III) predominant în 3,7-dinitrofenotiazină (IV) și parțial în fenotiazin-5-oxid (VI). Apariția fenotiazin-5-oxidului (VI) în cantitate mică în aceste condiții poate fi explicată prin formarea acidului azotic din dioxid de azot și apă

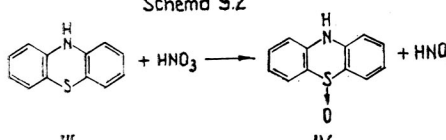
după reacția (5.3). Într-adevăr, s-a arătat într-o lucrare anterioară [7], că acidul azotic 0,5% în acid acetic glacial oxidează rapid fenotiazina (III), fără nitrare, cu formare de fenotiazin-5-oxid(VI).

Schema 5.1



Acidul azotic foarte diluat oxidează selectiv fenotiazina (III) cu formare de fenotiazin-5-oxid, așa cum se indică în schema 5.2 [5].

Schema 5.2



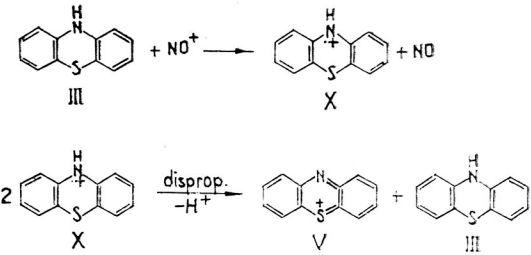
În acid formic 56%, acid fosforic 37% și acid sulfuric 14%, fenotiazina (III) formează cu acidul azotos numai fenotiazin-5-oxid (VI) (tab. 5.1). În aceste condiții concentrația acidului azotic format prin reacția (5.3) este mai mare, iar viteza mare de oxidare la sulfoxid nu permite formarea 3,7-dinitrofenotiazinei (IV) după mecanismul indicat în schema 5.1.

În medii mai acide, cum este acidul percloric 37% sau acidul sulfuric 50%, concentrația acidului azotic format în reacția (9.3) crește mai mult și devine posibilă nitrarea electrofilă a fenotiazin-5-oxidului (VI), rezultînd 3-nitro- (VII) și 3,7-dinitrofenotiazin-5-oxid (VIII) (tab. 5.1).

În acid sulfuric 50% dizolvat în acid acetic glacial, acidul azotos generează cationul nitrozoniu, NO^+, care oxidează fenotiazina (III) formînd cationul de fenazationiu (V) [7]; intermediar apare cation-radicalul de fenotiazinil (X) care suferă un proces de disproporționare, așa cum se indică în schema 5.3 [5].

Din schemele 5.1—5.3 rezultă că fenotiazina (III) reacționează cu acidul azotos în diverși solvenți după mecanisme diferite, formînd și produși de reacție diferiți. Acest excelent exemplu demonstrează convingător că în unele sinteze organice natura mediului joacă un rol determinant.

Schema 5.3

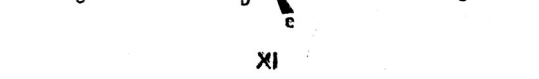


5.2. Stereochimia reacțiilor

5.2.1. Stereochimia reacțiilor de substituție

În cursul reacțiilor de substituție la atomul de carbon saturat poate avea loc o menținere sau o inversare a configurației inițiale a moleculei. Acest fenomen poate fi sesizat prin compararea activității optice a produșilor inițiali și finali ai reacției. Într-adevăr, inversarea de configurație a moleculei are ca rezultat și o inversare a activității optice.

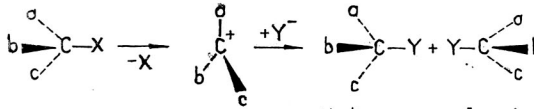
Menținerea sau inversarea de configurație depinde în esență de mecanismul de reacție, care la rîndul său este influențat de structura moleculei și de natura solventului. Așa de exemplu, Hughes și colab. [8—10] au arătat că reacțiile de substituție nucleofilă cu mecanism SN2 care implică starea de tranziție XI decurg în mod obișnuit cu inversarea configurației :



XI

Gruparea X înainte de substituție, avînd o sarcină parțial negativă, respinge reactantul nucleofil Y^-, care poate ataca atomul de carbon prin partea opusă grupării X (atac pe la spate). Datorită acestui atac substituenții a, b și c sînt respinși și îndepărtați treptat în partea opusă cu inversarea configurației. Rezultă, astfel, că substituțiile nucleofile cu mecanism SN2 decurg stereospecific.

Este important de precizat că mecanismul SN2 este favorizat în solvenți nepolari sau slab polari; în solvenți puternic polari reacția de substituție nucleofilă decurge după mecanismul SN1 în care are loc mai întîi ionizarea și apoi substituția [11]. Substituția cu mecanism SN1 nu este stereospecifică, deoarece carbocationul (XII) cu structură plană, care apare intermediar, este atacat de reactantul nucleofil Y^- de ambele părți ale planului; are loc o racemizare sau o racemizare însoțită de inversie:



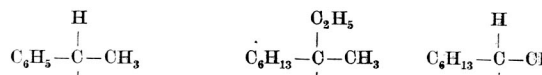
XII

Menținerea configurației

Inversie

În cazul reacțiilor de substituție cu mecanism SN1, în care apar ca intermediari ioni de carboniu, Ingold [12] a arătat că, dacă în moleculă nu există grupări capabile să mențină configurația, are loc racemizarea însoțită de inversie. Stereochimia reacțiilor SN1 depinde evident de stabilitatea ionului de carboniu, de structura acestuia și de natura solventului utilizat.

Prin determinarea activității optice s-a demonstrat că în toate solvolizele cu mecanism SN1 are loc un proces de racemizare mai mult sau mai puțin avansată, care în anumiți solvenți poate fi totală. Așa de exemplu, în cazul solvolizei compușilor XIII—XV racemizarea are loc în următoarele proporții [13]:



XIII

Hidroliză și acetoliză: 85—98% racemizare

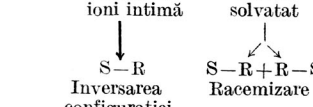
XIV

Hidroliză și etanoliză: 70—80% racemizare

XV

Hidroliză și etanoliză: 30—50% racemizare

Procesul de racemizare totală sau de racemizare însoțită de inversie în reacțiile de solvoliză SN1 poate fi interpretat ținînd seama de stabilitatea perechii de ioni intime $[R^+, X^-]$, care rezultă în urma ionizării compusului R—X în solventul S [14, 15]:



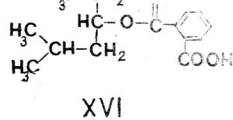
Pereche de ioni intimă

Cation solvatat

Inversarea configurației

Racemizare

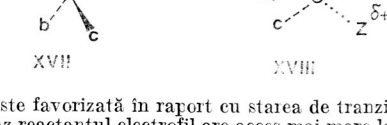
În schema de solvoliză prezentată se observă că, dacă solventul nu poate disocia perechea de ioni intimă, carbocationul are o față ecranată de anionul X^- și este atacat de solvent numai pe fața liberă, care este opusă acestui anion; în acest caz solvoliza decurge cu inversia configurației. Dacă perechea de ioni este disociată, carbocationul cu structura plană este solvatat simetric (pe ambele fețe); în aceste condiții solvoliza decurge cu aceeași probabilitate în sensul inversării sau păstrării configurației și are loc racemizarea. Un exemplu remarcabil în acest sens este reacția de metanoliză a ftalatului acid XVI (vezi [15], p. 656).



XVI

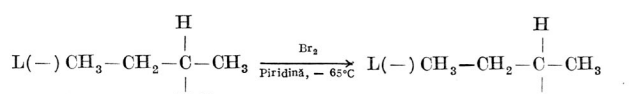
Reacția de metanoliză a esterului XVI are loc în metanol pur cu 60% inversie și 40% racemizare. Dacă se adaugă în metanol benzen sau CCl_4, stereochimia reacției este puțin influențată, dar dacă se adaugă acetonitril, în funcție de proporția acestuia se poate realiza o racemizare de 100%. De aici rezultă că acetonitrilul disociază perechile de ioni și solvatează simetric ionul de carboniu, care reacționează apoi cu metanolul.

Spre deosebire de reacția de substituție nucleofilă cu mecanism SN2, în cazul substituției electrofile de tip SE2 configurația moleculei se păstrează. Într-adevăr, dintre cele două stări de tranziție imaginabile XVII și XVIII, numai starea XVIII se formează și în realitate, deoarece numai aceasta poate explica păstrarea configurației. Starea de tranziție XVIII a fost propusă de Ingold [16], iar Winstein și colab. [17] au arătat că



XVII XVIII

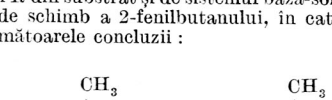
această stare este favorizată în raport cu starea de tranziție XVII, deoarece în acest caz reactantul electrofil are acces mai mare la electronii legăturii care se scindează. Astfel, s-a demonstrat experimental [17–23] că în reacțiile de substituție electrofilă ale compușilor mercurici configurația inițială se păstrează. Unul din compușii organomercurici optic activi, care se bromurează în piridină cu menținerea configurației, este bromura de 2-butilmercur (XIX):



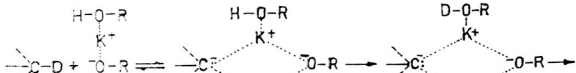
Jensen [24] a demonstrat păstrarea configurației și în cazul unor reacții ale compușilor organomagnezieni.

În stereochimia reacțiilor de substituție electrofilă cu mecanism SE1, în care apar intermediar carbanioni, rolul solvenților este dominant. Într-adevăr, Cram [25] a demonstrat că stereochimia tuturor acestor reacții depinde de natura solventului utilizat. Cram și colab. au studiat o serie de reacții SE1 în diferiți solvenți, folosind unii catalizatori bazici. Interesante sînt în primul rînd reacțiile de schimb izotopic [26—30] (S—H = solvent):

În urma studiilor făcute [26—30] s-a ajuns la concluzia că stereochimia reacțiilor cu mecanism SE1 nu depinde de natura grupării deplasate, ci de natura grupei R din substrat și de sistemul bază-solvent folosit. Astfel, în cazul reacției de schimb a 2-fenilbutanului, în cataliză bazică, Cram [30] ajunge la următoarele concluzii:



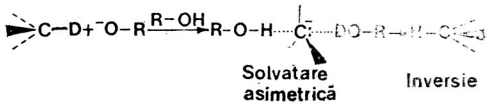
În solvenții hidroxilici, cum este alcoolul *terț*-butilic, cu constantă dielectrică mică (solvenți slab disocianți), substituția decurge cu conservarea configurației. Într-adevăr, într-un solvent slab disociant catalizatorul bazic acționează sub formă de perechi de ioni și angajează prin cationul său carbanionul apărut. Un astfel de mecanism determină păstrarea configurației inițiale, așa cum se indică în următoarea schemă:



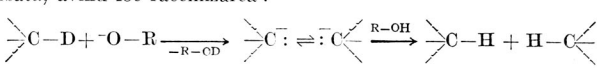
Păstrarea configurației

Dacă se lucrează în solvenți hidroxilici cu constantă dielectrică mare (puternic disocianți), cum sînt metanolul sau glicolii, cationul K^+ nu mai participă la reacție; în acest caz extragerea protonului de către anio-

nul alcoxi și formarea legăturii C—H noi sînt două procese concertate, care determină inversia configurației :



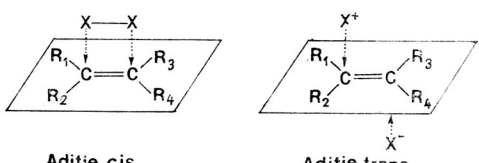
În solvenții disocianți aprotici, cum este DMSO, carbanionul rezultat prin extragerea protonului, nefiind nici solvatat și nici asociat cu cationul, are timp suficient pentru a se inversa înainte de-a întîlni reactantul electrofil prin stabilirea unui echilibru rapid între configurația inițială și cea inversată, avînd loc racemizarea :



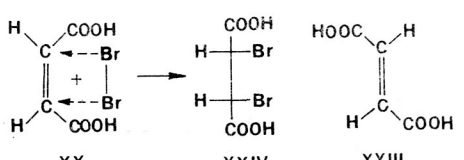
5.2.2. Stereochimia reacțiilor de adiție electrofilă la dubla legătură

În anumite condiții reacțiile de adiție electrofilă la dubla legătură C=C decurg de asemenea stereospecific.

Adiția electrofilă a halogenilor la dubla legătură poate avea loc teoretic în *cis* sau în *trans*. Majoritatea datelor experimentale arată că această adiție are loc în *trans*. Așa de exemplu, prin adiția de brom în *trans* acidul maleic (XX) trece în acidul dibromsuccinic racemic (XXI + XXII), iar

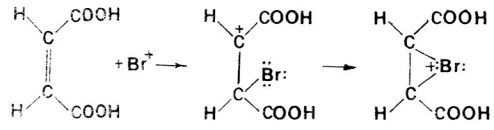


acidul fumaric (XXIII) în acid mezodibromsuccinic (XXIV). Dacă adiția bromului la acidul maleic (XX) ar fi o adiție *cis*, din reacție ar rezulta acidul mezodibromsuccinic (XXIV), dar experiența nu verifică aceste așteptări.



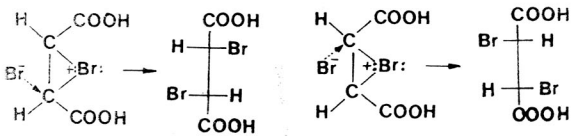
Adiția selectivă în *trans* la acizii maleic (XX) și fumaric (XXIII) nu poate fi explicată prin structura carbocationului XXV care ar rezulta în prima etapă a adiției bromului. Într-adevăr, în acest carbocation atomul de carbon trivalent pozitiv are o structură plană, iar în jurul legăturii C—C este posibilă rotirea liberă; în aceste condiții însă acizii maleic (XX) și fumaric (XXIII) ar forma la adiția de brom același carbocation și produși de reacție identici.

Adiția în *trans* poate fi explicată, dacă se admite formarea intermediară a ionilor de haloniu (XXVI) cu un ciclu din 3 atomi, care împiedică rotirea liberă în jurul legăturii C—C [31, 32].



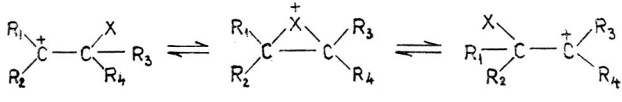
XX XXV XXVI

Anionul de brom, Br^-, atacă apoi cationul de haloniu la unul din cei doi atomi de carbon prin partea opusă a atomului de halogen din ciclu (adiție *trans*), rezultînd astfel cei doi acizi dibromsuccinici racemici (XXI + XXII):



XXVI XXI XXVI XXII

Stabilitatea ionilor de haloniu ciclici crește în următoarea serie: F < Cl < Br ≪ I [33], care corespunde creșterii razei ionice și polarizabilității atomilor. În cazul fluorului formarea ionului de haloniu ciclic este discutabilă [34]. Se consideră în general că ionii de haloniu ciclici sînt în echilibru dinamic cu carbocationii aciclici corespunzători [35]:



XXVIIa XXVIII XXVIIb

Influența polarității solventului asupra echilibrului între ionul de haloniu ciclic (XXVIII) și carbocationul aciclic (XXVIIa și XVIIb) este hotărîtoare. Astfel, carbocationii XXVIIa și XXVIIb, avînd sarcina localizată la un singur atom, sînt stabilizați în solvenți polari; cationii de haloniu ciclici (XXVIII) au sarcina mai dispersată și sînt mai stabili în solvenți

mai puțin polari și nepolari. Rezultă astfel că adițiile *trans* sînt favorizate de solvenți nepolari în care se formează ionii de haloniu ciclici (XXVIII), iar în solvenți polari, unde predomină cationii aciclici (XXVIIa și XXVIIb), adiția de halogen decurge în *cis* și în *trans* [36].

Creșterea gradului de separare a sarcinii în cationul intermediar, datorită polarității solventului [37, 38] sau prezenței unor săruri [39], determină apariția formei aciclice și, odată cu aceasta, scăderea caracterului stereospecific al adiției halogenului. Într-adevăr, creșterea polarității solventului de la tetraclorura de carbon la nitrobenzen în cazul bromurării *cis*-β-metilstirenului determină o scădere a adiției *trans* de la 70 la 45%; în cazul *trans*-β-metilstirenului adiția *trans* decurge cu un randament de 71% în dioxan și de 82% în nitrobenzen [40].

A fost studiată și influența solventului asupra stereochimiei adiției bromului la *cis*- și *trans*-stilben, urmărind această reacție în 7 solvenți diferiți [41]. Prin adiția bromului la *cis*-stilben la −10°C în solvenți nepolari, cum sînt CS_2 și CCl_4, rezultă (±)-1,2-difenil-1,2-dibrometan cu un randament de 90%, iar prin adiția de brom la *trans*-stilben se formează *mezo*-1,2-difenil-1,2-dibrometan cu un randament de 96%, de unde rezultă că reacția este stereospecifică. Stereochimia adiției bromului variază pentru cei doi izomeri cu creșterea polarității solventului, așa cum se observă în tabela 5.2 [41]. Acest rezultat poate fi explicat prin trecerea de la mecanismul care implică ionul de bromoniu ciclic la cel care implică carbocationul aciclic.

În timp ce la adiția clorului și bromului la dubla legătură se înregistrează o scădere a stereospecificității adiției odată cu creșterea polarității solventului, adiția iodului are loc practic numai în *trans*. Astfel, prin adiția de ICl la *trans*-stilben în solvenți polari și nepolari, rezultă numai *mezo*-1,2-difenil-1-clor-2-iodetan [41]. Acest rezultat poate fi explicat prin stabilitatea mai mare a ionului de iodoniu ciclic în comparație cu ionii de bromoniu și de cloroniu.

Tabela 5.2. Stereospecificitatea adiției bromului la *cis*-stilben la 0°C în absența luminii [41]

Solvent	%(±)-1,2-Difenil-1,2-dibrometan[a]	Raport (±)/*mezo*
Sulfură de carbon	81	4,0
Tetraclorură de carbon	77	3,3
1,4-Dioxan	67	2,1
Etanol	52	1,0
Tricloracetat de metil	51	1,0
Tricloracetonitril	34	0,5
Nitrobenzen	30	0,4

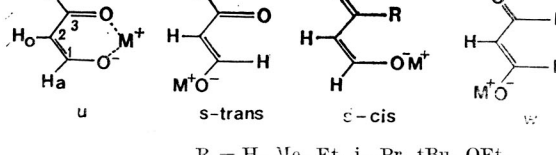
[a] Diferența pînă la 100% reprezintă forma *mezo*.

Adăugarea de săruri în sistem determină de asemenea scăderea stereospecificității reacției de adiție, deoarece ionii sării stabilizează mai bine carbocationii aciclici intermediari în comparație cu ionii de haloniu ciclici. Într-adevăr, la clorurarea derivaților acidului acrilic randamentul adiției *trans* scade la adăugarea de $LiClO_4$ cu 30−35% [39, 42, 43].

5.2.3. Influența solvenților asupra conformației moleculelor

5.2.3.1. *Conformația unor anioni de enolat.* Un studiu important și detaliat privind stereochimia unor anioni de enolat din seria β-cetoaldehidelor ($RCOCH_2CHO$) a fost efectuat de Esakov și colab. [44] Acești autori au demonstrat cu ajutorul spectrelor RMN că stabilitatea conformațiilor

anionilor de enolat (*u*, *s-trans*, *s-cis* și *w*) depinde substanțial de natura solventului și a anionului bazic și într-o măsură mai mică de natura radicalului R.



R = H, Me, Et, i—Pr, tBu, OEt.

Studiul conformațiilor anionilor de enolat ai β-cetoaldehidelor se bazează pe faptul că în cazul acestor specii constantele de interacțiune spin-spin ale protonilor pseudoolefinic (H_0) și pseudoaldehidic (H_a) reprezintă un criteriu sigur de recunoaștere a așezării acestora în poziție *cis* sau *trans* față de legătura $C_1—C_2$.

S-a putut demonstra în acest mod că în DMF (solvent aprotic dipolar) anionii enolaților de litiu există numai în formă *cis*, adică în formă *u* sau *s*. Forma *u* la rîndul ei este mai favorizată decît forma *s* din cauza posibilității de a forma cu cationul un ciclu chelatizat de 6 atomi.

Întrucît aspectul spectrelor RMN ale enolaților de litiu nu se schimbă esențial în intervalul de temperatură —70°C— +100°C, rezultă că în acest interval nu au loc tranziții între conformații. Dacă se adaugă însă apă în soluția enolaților de litiu, se produce disocierea acestora și, alături de semnalele corespunzătoare *cis*, apar și semnale pentru forma *trans*; concentrația formei *trans* crește cu concentrația apei adăugate.

Sărurile enolaților de sodiu în DMF conțin pe lîngă forma *u* și forma *trans*, iar aspectul spectrelor RMN depinde mult de temperatură.

În cazul enolaților de potasiu în DMF semnalul formei *u* nu poate fi identificat pentru fiecare substituent R, fapt care indică o stabilitate mică a ciclului chelatic. Pentru substituenții mai mari decît gruparea metil semnalele celei de-a doua forme *trans* nu se observă pînă la —70°C, întocmai ca la enolații de sodiu.

Au fost studiate, de asemenea, conformațiile anionilor de enolat ai β-cetoaldehidelor în apă și în metanol, care sînt solvenți protici, și comparate cu cele ale anionilor în solvenți aprotici dipolari [45, 46]. Spre deosebire de solvenții aprotici, care solvatează preferențial numai cationii, apa și metanolul solvatează atît anionii cît și cationii și prezintă de asemenea o constantă dielectrică ridicată. În acest caz ne putem aștepta la o disociere avansată a enolaților respectivi.

În spectrele RMN ale enolaților de litiu în metanol se observă semnale corespunzătoare formelor *u* și *trans*. În cazul enolatului de litiu al aldehidei acetilacetice la —70°C se observă semnale RMN pentru formele *u*, *s-trans* și *w*. La creșterea temperaturii soluțiilor enolaților de litiu se observă tranzițiile *s-trans* ⇌ *w*.

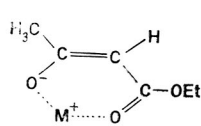
Spectrele RMN ale enolaților de sodiu și potasiu în metanol nu se deosebesc între ele. În aceste spectre nu se observă semnale corespunzătoare

formei *u*. În cazul enolaților aldehidelor acetilacetice și benzoilacetice pot fi puse în evidență tranziții *s-trans* $\rightleftharpoons$ *w*.

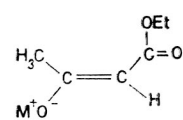
Aspectul spectrelor RMN ale enolaților alcalini ai β-cetoaldehidelor în soluție apoasă nu depinde de natura cationului și nici de concentrația soluțiilor, iar acest fapt indică absența în soluție a perechilor de ioni intime într-o concentrație decelabilă. În aceste condiții coexistă formele *w* și *s-trans*.

Lucrările lui Esakov și colab. asupra investigării conformației anionilor de enolat reprezintă o continuare a altor lucrări în acest domeniu [47—49].

Conformația anionilor de enolat are un rol important în sinteza organică. Într-adevăr, cînd astfel de anioni apar ca intermediari de reacție, conformația lor determină geometria moleculelor produșilor de sinteză. Un astfel de exemplu este reacția de alchilare la oxigen a enolaților alcalini ai esterului acetilacetic. În acest caz, Reutov și colab. [50] au arătat că, în funcție de gradul de solvatare al cationului din enolat pot fi concepute două conformații : XXIXa și XXIXb. Aceste conformații, în urma alchilării la oxigen trec în compuși de configurație *cis* respectiv *trans*. Confor-



XXIXa

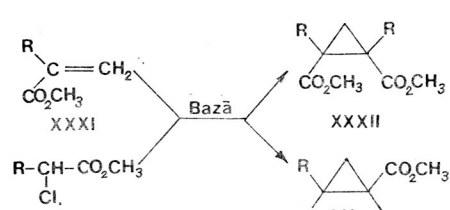


XXIXb

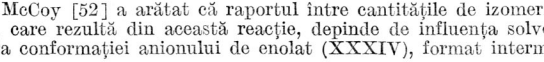
mația XXIXa este favorizată în solvenți cu constantă dielectrică mai mică, în care enolatul, nefiind disociat, este format din perechi de ioni intime, sau în solvenți de bazicitate mai mică, care nu solvatează cationul M^+. Astfel, Reutov și colab. [50], studiind raportul între produșii de *O-trans*- și de *O-cis*-alchilare precum și efectul solventului asupra acestui raport, în reacțiile enolaților alcalini ai esterului acetilacetic cu *p*-metil-benzensulfonatul de etil în HMPT și în DMF, au constatat următoarele : în HMPT raportul *O-trans*-alchilare : *O-cis*-alchilare este mai mare decît 60 în cazul enolaților de Cs, K, Na și de 1,6 pentru enolatul de Li ; în DMF acest raport are valoarea 18,5 pentru Cs, 14 pentru K, 6,4 pentru Na și 1,3 pentru Li.

Un alt exemplu interesant în care conformația anionului de enolat intermediar determină geometria moleculei produsului de sinteză final este reacția de formare a unor derivați ciclopropanici din esteri α-halogenați (XXX) și esteri α-etilenici (XXXI) [51]. Dacă se efectuează reacția în solvenți cu constantă dielectrică mică (benzen, toluen, eter), rezultă în special izomerul *cis* (XXXII), iar dacă se lucrează în solvenți cu constantă

dielectrică mare (DMF, HMPT), se formează ca produs principal izomerul *trans* (XXXIII) [52]:

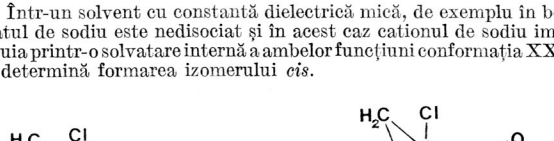


McCoy [52] a arătat că raportul între cantităţile de izomeri *cis* şi *trans*, care rezultă din această reacţie, depinde de influenţa solventului asupra conformaţiei anionului de enolat (XXXIV), format intermediar:



XXXIV

Într-un solvent cu constantă dielectrică mică, de exemplu în benzen, enolatul de sodiu este nedisociat şi în acest caz cationul de sodiu imprimă acestuia printr-o solvatare internă a ambelor funcţiuni conformaţia XXXIVa care determină formarea izomerului *cis*.

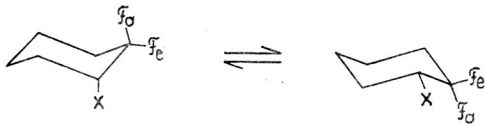


XXXIVa XXXIVb

În solvenţi puternic disocianţi, cum sînt DMF sau HMPT, cationul de sodiu este puternic solvatat, iar anionul de enolat devine practic liber, putînd exista în ambele conformaţii (XXXIVa şi XXXIVb). Reacţia de ciclizare a conformerului XXXIVb este însă mai rapidă decît cea a conformerului XXXIVa, deoarece în primul caz rezultă izomerul *trans* (XXXII), care este mai stabil.

5.2.3.2. *Conformaţia unor cicluri hexaatomice.* Influenţa solvenţilor asupra conformaţiei derivaţilor ciclohexanului prezintă un interes deosebit. Astfel, Mursakulov şi colab. [53] au studiat o asemenea influenţă în cazul unor 1,1-difluorciclohexani substituiţi în poziţia 2 (XXXV–XXXVIII).

Raportul conținutului de conformeri A și B la echilibru a fost determinat din spectrele RMN pentru ^{19}F la temperaturi scăzute, iar rezultatele obținute sînt trecute în tabela 5.3. După cum se observă din tabelă, conformerul ecuatorial (B) este în general mai stabil decît conformerul axial (A); se constată de asemenea că stabilitatea relativă a conformerului ecuatorial (B), care este mai polar, crește mult cu polaritatea solventului; conformația ecuatorială (B) a compusului XXXV în sulfură de carbon se găsește în proporție de 55%, iar în acetonă deuterată proporția crește pînă la 89%.



XXXV–XXXVIII (A) XXXV–XXXVIII (B)

X = Cl(XXXV), Br(XXXVI), SPh(XXXVII), SO_2Ph(XXXVIII)

Tabela 5.3. Conținutul procentual al conformerilor A și B pentru compușii XXXV–XXXVIII în solvenți diferiți [53]

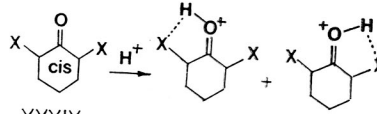
Substanță	Solvent	Temp. °C	Conformer A %	Conformer B %	ΔG_{B-A} kcal/mol
XXXV	CS_2	−90	45	55	−0,07
XXXV	$(CD_3)_2CO$	−98	11	89	−0,73
XXXVI	CS_2	−90	31	69	−0,29
XXXVI	$(CD_3)_2CO$	−100	5	95	−0,01
XXXVII	$(CD_3)_2CO$	−100	9	91	−0,80
XXXVIII	$(CD_3)_2CO$	−98	6	94	−0,96

Dependența energiilor libere ale reacțiilor de echilibru de polaritatea solventului este la acești compuși aproximativ aceeași ca la ciclohexanii *trans*-1,2-disubstituiți [54].

În lucrarea [53] s-a mai arătat că ciclohexanii 1, 1, 2-trisubstituiți au proprietăți conformaționale specifice, care se deosebesc esențial de proprietățile ciclohexanilor *trans*-1,2-disubstituiți, probabil din cauza unor efecte sterice și de repulsie care apar între substituenți.

În afară de polaritatea solventului, superaciditatea acestuia influențează puternic conformația unor compuși ciclici, care prezintă caracter bazic și pot forma legături de hidrogen intramoleculare. Astfel de studii au fost efectuate de Jantzen și Cantacuzène [55] cu ajutorul spectrelor RMN în cazul unor ciclohexanone 2,6-disubstituite. Așa de exemplu, în cazul protonării *cis*-2,6-dihalogenciclohexanonelor simetrice (XXXIX), din cauza echivalenței celor două poziții de protonare, nu poate fi identi-

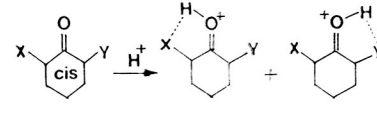
ficat decît un singur tip de proton acid, iar deplasarea chimică δH^+ a semnalului RMN depinde de natura halogenului X.



XXXIX

X	δH^+, în ppm
F	15,70
Cl	14,75
Br	14,40

cis-Ciclohexanonele mixte (XL) prezintă două poziții de protonare neechivalente și în acest caz apar în spectrul RMN pentru protonul acid două semnale distincte, care diferă și ca intensitate.

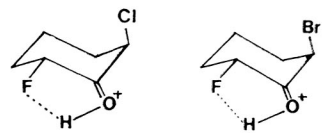


XL α β

α	[α]/[β]	β
H...X	K_{XY}	Y...H
90% F	9,0	Br 10%
83% F	4,9	Cl 17%
60% Cl	1,5	Br 40%

Legătura de hidrogen se formează preferențial la halogenul mai electronegativ, astfel încît în cazul 2-fluorciclohexanonei protonarea la fluor este totală.

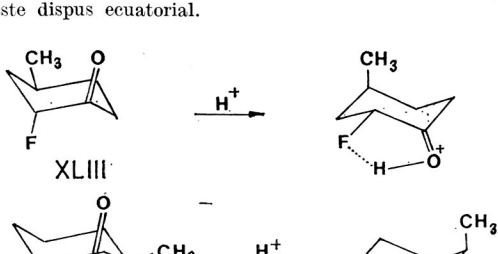
trans-2,6-Dihalogenociclohexanonele mixte XLI și XLII prezintă în CCl_4 la +25°C echilibre conformaționale în care halogenul cel mai electronegativ este dispus predominant în poziție axială, dar în soluții superacide toate aceste echilibre sînt deplasate total; în acest caz nu se observă decît un singur proton acid, care formează cu fluorul legături de hidrogen intramoleculare, iar fluorul este dispus numai în poziție ecuatorială.



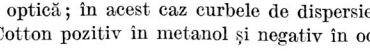
XLI XLII

Această stabilizare, datorită legăturii de hidrogen intramoleculare, reprezintă în esență un blocaj conformațional; într-adevăr, s-a demonstrat că și *trans*-2,6-dihalogenociclohexanonele simetrice există de asemenea în medii superacide la −60°C numai într-o singură conformație.

Este important de menționat și faptul că *trans*-2-fluor-4-metilciclohexanona (XLIII) și *trans*-2-fluor-6-metilciclohexanona (XLIV) există în CCl_4 numai în conformația cu gruparea metil în poziție ecuatorială, în timp ce în mediu superacid acești compuși adoptă integral o conformație în care fluorul este dispus ecuatorial.



Conformația unor ciclohexanone substituite este influențată și de polaritatea solventului. Astfel, *trans*-2-clor-5-metilciclohexanona are o conformație diecuatorială XLIV(A) în solvenți polari, ca metanolul, și o conformație diaxială XLIV(B) în solvenți nepolari, cum este octanul, așa cum au arătat Allinger și Djerassi [127] cu ajutorul metodei de dispersie rotatorie optică; în acest caz curbele de dispersie rotatorie optică prezintă efect Cotton pozitiv în metanol și negativ în octan.

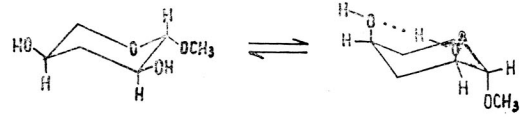


XLIV(A) XLIV(B)

Variația conformației în funcție de natura solventului a mai fost demonstrată prin cercetări spectropolarimetrice la 2-hidroxiciclohexanone [128] și la 2-alchilciclohexanone [129].

Conformațiile monozaharidelor sînt de asemenea sensibile la natura solventului. Așa de exemplu, în cazul 3-dezoxi-β-L-eritropentapiranozidului în solvenți slab polari predomină conformația triaxială XLIV(D), sta

bilizată de o legătură de hidrogen intramoleculară, iar în solvenți polari (apă, DMSO) predomină conformația triecuatorială XLIV(C) [130].



XLIV(C) XLIV(D)

5.2.3.3. *Conformația de α-helix a proteinelor.* Conformația macromoleculelor proteice joacă un rol determinant în funcționarea lor biologică. Conform concepțiilor actuale, schimbările conformaționale ale biopolimerilor și în special ale moleculelor proteice stau la baza mecanismelor de reglare a proceselor de schimb în organismele vii [94].

În studiul conformațional al proteinelor joacă un rol deosebit tipurile de structură secundară, terțiară și cuaternară. Pauling și Corey [95] au demonstrat că structura cea mai stabilă a unei macromolecule proteice este elicea α (α-helix), în care fiecare spiră este formată din 3,6 resturi de aminoacizi, având o proiecție pe axa elicei de 5,4 Å (fig. 5.1).

Stabilitatea conformației de α-helix este asigurată de formarea unor legături de hidrogen intramoleculare între atomul de hidrogen de la azotul unei legături peptidice și oxigenul carbonilic de la o altă legătură peptidică.

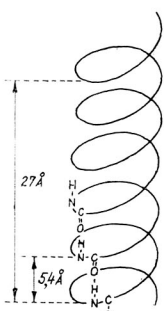


Fig. 5.1. — Reprezentarea schematică a unei elice α.

Mecanismul de formare a structurii în formă de helix a fost studiat de către Crane [96] și de alți cercetători. În urma acestor studii s-a ajuns la concluzia că, dacă o catenă macromoleculară oarecare, formată din unități identice, nu rămîne într-o formă șerpuită la întîmplare și mereu schimbătoare, ea adoptă o conformație spiralată, deoarece forțele de atracție dintre unitățile învecinate exercită o acțiune de comprimare uniformă a catenei.

În general, se admite că forma adoptată de un lanț polipeptidic al unei macromolecule reprezintă un compromis, adică o rezultantă a tuturor forțelor care tind să comprime, să răsucească sau să întindă molecula. Conformația moleculară cea mai favorizată energetic este acea conformație în care se pot forma intra- sau intermolecular cît mai multe legături de hidrogen, hidrofobe sau electrostatice.

Conformația proteinelor este influențată de solvent, concentrația de săruri, natura anionilor și cationilor, pH, temperatură, de interacțiunea cu diverse substanțe și de alți factori.

Influența solvenților asupra stabilității α-helixului. În mediu apos conformația de α-helix a proteinelor este stabilă, deoarece legăturile de hidrogen intramoleculare $\left(\diagup\!\!\diagdown N-H\cdots\overset{\overset{\cdot\cdot}{|}}{O}=C\diagup\!\!\diagdown\right)$ sînt mai puternice decît legăturile de hidrogen formate de grupările peptidice cu apa ($HOH\cdots O=$ $=C-\overset{|}{\underset{|}{N}}-H\cdots OH_2$) [97]. În general, conformația polipeptidică de α-heilx

este favorizată atunci cînd forța de atracție a legăturilor intramoleculare este mai puternică decît forța de atracție care se exercită între grupările peptidice și moleculele solventului [98, 99].

Într-adevăr, elicea α este foarte stabilă în cloroform, sau într-un alt solvent, care nu poate forma legături de hidrogen.

La adăugarea de uree unor soluții apoase de peptide sau de proteine α-helixurile se destramă pe măsură ce crește concentrația în uree, deoarece această substanță formează cu legăturile peptidice legături de hidrogen mai puternice decît cu moleculele de apă [100]. În acest mod se explică mecanismul de denaturare a proteinelor în soluții de uree mai concentrate.

Hurghin și colab. [101] au studiat prin spectroscopia în IR și prin metoda de dispersie rotatorie optică influența DMSO asupra structurii secundare a cîtorva proteine globulare cum sînt chimotripsina, tripsina, lizozima, peroxidaza, globina, insulina și altele. Acești autori au demonstrat că în DMSO, care formează legături de hidrogen cu gruparea peptidică —CO—NH—, are loc o denaturare parțială a conformației de α-helix.

Rolul acidității și bazicității mediului în stabilizarea sau destabilizarea α-helixului a fost demonstrat în mod convingător de către Doty [102] care a determinat variația rotației optice a poli-L-lizinei și acidului poli-L-glutamic în funcție de pH (fig. 5.2). În figură se observă că la acidul poli-L-glutamic are loc o scădere marcantă a rotației optice către valori negative, atunci cînd se trece din mediul acid în cel bazic. În mediu acid această polipeptidă se găsește în conformație de α-helix; în mediu bazic grupările carboxilice libere din lungul catenei sînt ionizate și dezvoltă din această cauză repulsii electrostatice puternice, care determină o destrămare a conformației de α-helix. Poli-L-lizina, dimpotrivă, există sub forma de α-helix în mediu bazic, iar în mediu acid catena se încarcă cu sarcini electrice pozitive, datorită protonării grupărilor aminice libere, și se întinde.

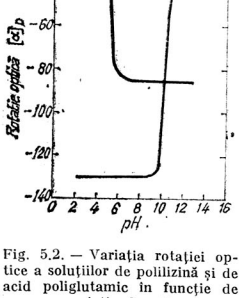


Fig. 5.2. — Variația rotației optice a soluțiilor de polilizină și de acid poliglutamic în funcție de variația de pH.

Variația rotației optice în cursul tranziției unei polipeptide de la forma total încolăcită la una complet desfășurată permite determinarea proporției de α-helix dintr-o moleculă proteică.

5.2.3.4. *Conformația de dublă spirală a acizilor dezoxiribonucleici (ADN).* Deosebit de importantă este și influența mediului asupra conformației acizilor dezoxiribonucleici (ADN). Aceste substanțe, cu importanță biologică fundamentală în transmiterea caracterelor ereditare și în sinteza proteinelor, sînt în esență niște polinucleotide obținute prin condensarea mononucleotidelor cu formula generală R-dezoxiriboză-O—PO_3H_2, în care R este o bază purinică sau primidinică.

Watson și Crick [103] au propus pentru ADN o structură în care două lanțuri polinucleotidice sînt răsucite în formă de dublă elice, avînd o axă comună, așa cum se indică în figura 5.3. Acest model conține 10 nucleotide de fiecare spiră și prezintă un diametru de 20 Å. Stabilitatea dublei

elice de ADN este asigurată de formarea legăturilor de hidrogen între o bază purinică și una pirimidinică, care stau față în față, dar fac parte din lanțuri diferite.

În funcție de interacțiunea cu mediul, structura de dublă elice la ADN este flexibilă, putînd adopta una din conformațiile A, B sau C. Conformația B se consideră naturală, deoarece este cea mai răspîndită. În cadrul conformației B planul bazelor purinice și pirimidinice imperecheate este situat strict perpendicular pe axa teoretică a dublei elice. Sarea de litiu a ADN la o concentrație mai mare adoptă însă o conformație C în care planul bazelor imperecheate formează cu axa dublei spirale un unghi de 85° [104]. În aceste condiții stereochimice o spiră a elicei conține numai 9,3 nucleotide. În conformația A planul perechilor bazelor purinice și pirimidinice este înclinat cu 20° față de axa teoretică a elicei; conformația A apare, de exemplu, în cazul sărurilor de potasiu sau de sodiu ale ADN la un grad de hidratare de 75%.

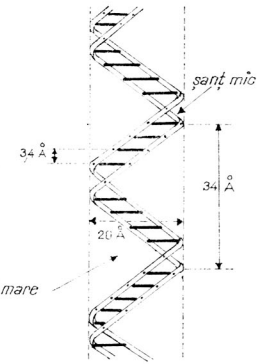


Fig. 5.3. — Conformația de dublă spirală a ADN.

Structura de dublă spirală a ADN este sensibilă la influența mediului. Astfel, la pH 7 acizii nucleici, fiind disociați, prezintă cîte o sarcină negativă pentru fiecare rest fosfatic din macromoleculă. În aceste condiții, între resturile fosfatice apare un efect de repulsie electrostatică, care se opune înfășurării compacte a catenei. Din această cauză în soluții apoase, în prezența unor concentrații de săruri foarte scăzute, acizii nucleici sînt monocatenari, lanțurile moleculelor fiind total flexibile, încolăcite la întîmplare și schimbîndu-și în permanență forma.

Prezența sărurilor în soluțiile apoase ale acizilor nucleici reduce efectul forțelor electrostatice din lungul catenei, deoarece sarcinile negative de pe macromoleculă măresc în imediata lor vecinătate în soluție proporția ionilor pozitivi în comparație cu cea a ionilor negativi; rezultă în acest mod o perdea protectoare, care reduce forțele de repulsie electrostatică între anumite porțiuni ale unei macromolecule sau între două macromolecule diferite.

Forțele care stabilizează dubla spirală la ADN sînt legăturile de hidrogen dintre bazele complementare imperecheate, precum și legăturile hidrofobe care se stabilesc între planurile nucleelor bazelor. În prezența unei concentrații saline fiziologice și la pH $\simeq$ 7 aceste forțe depășesc în intensitate forțele de repulsie electrostatică între grupările fosfatice.

Influența solvenților asupra conformației ADN este hotărîtoare. În figura 5.4 (a și b) este prezentată influența concentrației metanolului în tranziția B $\rightarrow$ C la ADN [105]. În spectrele de dicroism circular din figura 5.4 se observă că în soluții concentrate de metanol cationii se diferențiază aprin acțunea lor asupra conformației, fapt care nu se observă în soluțiile apoase.

Deosebit de interesantă este acțiunea etanolului. Acest solvent determină tranziția conformațională B → A într-un interval de concentrații foarte îngust (fig. 5.5), de unde rezultă că tranziția prezintă un caracter cooperativ [105]. Tranziția bruscă și apariția unui punct isosbestic

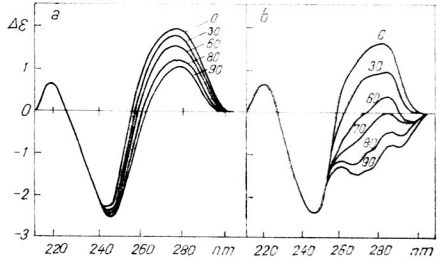


Fig. 5.4. — Influența metanolului asupra spectrelor de dicroism circular la ADN în LiCl 0,1 M (a) și CsCl 0,1 M (b). Cifrele de pe curbe reprezintă conținutul procentual de metanol.

clar la 222 nm indică prezența în amestec a două conformații A și B, ale căror concentrații sînt determinate de concentrația etanolului.

În figura 5.6 sînt redate spectrele de dicroism circular ale ADN în dioxan 80% la două concentrații diferite de NaCl : $1{,}7 \times 10^{-5}$ și 8×10^{-4} M. Din figura 5.6, curba *1*, rezultă că la o concentrație mică în sare spectrul ADN în dioxan 80% este foarte asemănător cu spectrul ADN în etanol-

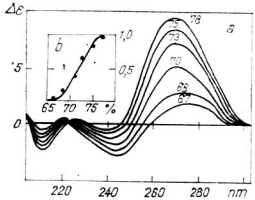


Fig. 5.5. — Influența etanolului asupra dicroismului circular la ADN în soluție de NaCl $5 \cdot 10^{-4}$ M. *a* — spectrele de DC; *b* — variația relativă a amplitudinii la 270 nm. Cifrele de pe curbe indică procentele de etanol.

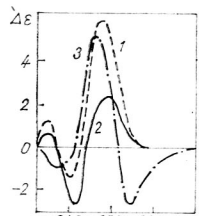


Fig. 5.6. — Influența dioxanului asupra DC la ADN. Dioxan 80% + NaCl $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ M (1); apă + NaCl 0,1 M (2); dioxan 80% + NaCl $8 \cdot 10^{-4}$ M (3).

78% [105]. La o creștere a concentrației sării apare o bandă negativă intensă la 296 nm (fig. 5.6, curba *3*), dar în ansamblu, spectrul se încadrează în limitele conformației A. Apariția benzii negative la 296 nm este atribuită unei tranziții A → A′ [105], semnalată de Arnott și colab. [106] la acizii

ribonucleici, cînd creşte tăria ionică a mediului; conformaţia A conţine într-o spiră 11 perechi de baze azotate, în timp ce conformaţia A' are 12 asemenea perechi.

5.2.4. Diferenţierea enantiomerilor în reacţiile chimice

Numeroase date experimentale arată că, dacă substratul, catalizatorul sau solventul prezintă activitate optică, atunci substratul este atacat stereospecific de către reactanţii formaţi din amestecuri racemice, rămînînd în exces unul din enantiomeri [56]. Acest fenomen se explică admiţînd că cei doi enantiomeri în reacţie cu substratul formează stări de tranziţie cu energie liberă de activare diferită; de aici rezultă o diferenţiere în vitezele de transformare ale enantiomerilor.

Importanţa teoretică şi practică a diferenţierii reactivităţii enantiomerilor în sintezele biochimice este enormă [56].

5.2.4.1. *Sinteze cu reactanţi chirali.* Diferenţierea enantiomerilor în reacţie cu compuşi optic activi este frecventă. Acest procedeu se aplică, de exemplu, la diferenţierea enantiomerilor ce conţin halogen în reacţia acestora cu aminele optic active. Astfel, în reacţia parţială a brucinei cu izomerul α al 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexaclorciclohexanului enantiomerul levogir rămîne practic netransformat [57].

Tiolii optic activi sau acizii O-alchilalcantiofosfonici reduc preferenţial un enantiomer din sulfoxizii racemici. În schema de mai jos este prezentată reacţia unui exces de (*RS*)-metilfenilsufoxid cu L-cisteina în care rămîne un exces de (*R*)-metilfenilsulfoxid nereacţionat [58]:

$$C_6H_5-\overset{\downarrow}{S}O-CH_3 \xrightarrow{\text{Cisteină}} C_6H_5-S-CH_3 \qquad (5.5)$$

(*S*)-Etilmetilsulfoxidul optic activ poate fi separat în mod analog din produşii de reducere parţială a (±)-metiletilsulfoxidului cu acid (*S*)-O-etiletantiofosfonic după reacţia [59]:

$$C_2H_5-SO-CH_3 \xrightarrow{\begin{matrix}OC_2H_5\\ |\\ C_2H_5-P=S\\ |\\ OH\end{matrix}} C_2H_5-S-CH_3 \qquad (5.6)$$

Peracizii organici optic activi oxidează selectiv sulfoxizii chirali cu formare de sulfone. Astfel, acidul peroxi-2-fenilpropionic oxidează parţial metilfenilsulfoxidul, iar (*R*)-metilfenilsulfoxidul rămîne neoxidat [60]:

$$C_6H_5-SO-CH_3 \xrightarrow{\begin{matrix}CH_3\\ |\\ C_6H_5CHCOOOH\end{matrix}} C_6H_5-SO_2-CH_3 \qquad (5.7)$$

5.2.4.2. *Diferențierea enantiomerilor cu catalizatori optic activi sau cu enzime.* Catalizatorii optic activi realizează de asemenea diferențierea enantiomerilor în reacțiile substanțelor racemice. Așa de exemplu, acidul (+)-camforsulfonic catalizează deshidratarea (±)-feniletanolului, iar după reacție rămîne un exces de (−)-feniletanol [61].

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{\text{(ac. camforsulfonic)}} C_6H_5\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H=CH_2 + (C_6H_5CH)_2O \qquad (5.8)$$

Catalizatorii optic activi diferențiază și enantiomerii monomerilor chirali în reacțiile de polimerizare. Într-adevăr, catalizatorul de (+)-borneol-dietilzinc determină o diferențiere a enantiomerilor la polimerizarea D, L-propilenoxidului, iar polimerul obținut este mai bogat în unități D-monomerice [62, 63].

$$CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}}-CH_3 \rightarrow (-O-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H-)_n \qquad (5.9)$$

De o importanță remarcabilă este diferențierea și separarea enantiomerilor din compușii biochimici cu ajutorul enzimelor. Astfel, unele enzime, cum sînt acilaza, papaina și oxidaza, permit separarea enantiomerilor din amestecurile racemice de aminoacizi [56].

Acilaza catalizează hidroliza diferențiată a N-acil-D, L-aminoacizilor cu formare de L-aminoacizi, în timp ce N-acil-D-aminoacidul se separă netransformat. Pentru a realiza acest proces, în producția industrială enzima este fixată pe rășini schimbătoare de ioni.

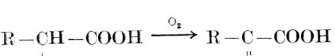
$$\underset{\displaystyle NHCOCH_3}{\underset{|}{R-CH}}-COOH \xrightarrow{H_2O} \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{R-CH}}-COOH \qquad (5.10)$$
$$\text{(L)} \qquad\qquad \text{(L)}$$

Papaina catalizează reacția de amidare diferențiată a N-acil-D, L-aminoacizilor cu anilină, rezultînd acetil-L-aminoanilidă care este insolubilă și se separă ușor:

$$\underset{\displaystyle NHCOC_6H_5}{\underset{|}{R-CH}}-COOH \xrightarrow{C_6H_5NH_2} \underset{\displaystyle NHCOC_6H_5}{\underset{|}{R-CH}}-CONHC_6H_5 \qquad (5.11)$$
$$\text{(L)} \qquad\qquad \text{(L)}$$

Oxidaza transformă L-aminoacizii în α-cetoacizi printr-o oxidare diferențiată a D, L-aminoacizilor și în acest mod poate fi folosită la separarea D-aminoacizilor. Deoarece această enzimă posedă o capacitate de

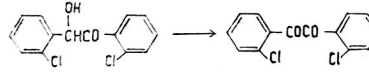
diferențiere excepțională, poate fi folosită și pentru determinarea purității optice a aminoacizilor.



(5.12)

L

5.2.4.3. *Diferențierea enantiomerilor sub acțiunea solvenților.* Diferențierea enantiomerilor în reacțiile substraturilor chirale poate fi realizată și în solvenți optic activi. Așa de exemplu, la oxidarea parțială a (±)-2,2'-diclorbenzoinei (XLV) cu oxigen în prezența α-ciclodextrinei rămîne un exces de (+)-2,2' -diclorbenzoină care nu se transformă [64]:



(5.13)

XLV

Și solvenții care nu prezintă activitate optică influențează diferențierea enantiomerilor în reacțiile care au loc între substraturi optic active și reactanți chirali. Un astfel de exemplu este reacția în care (−)-mentolul reacționează cu (±)-clorura de acil [65]:

(5.14)

Tabela 5.4. Influența unor solvenți asupra diferențierii enantiomerilor în reacția (5.14) [65]

Solvent	Raportul k_{dl}/k_{m}
Cloroform	10,8
Benzen	5,8
n-Hexan	4,9
Acetonitril	4,3
Metiletilcetonă	1,04
SO_2 lichid	0,46

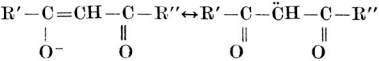
În tabela 5.4 este prezentată influența unor solvenți asupra diferențierii enantiomerilor în reacția (5.14). Această diferențiere este exprimată cinetic prin raportul constantelor de viteză k_{dl}/k_{ll} care caracterizează dispariția celor doi enantiomeri. Din datele prezentate rezultă că natura solventului influențează diferențierea enantiomerilor și poate în unele cazuri determina o inversare a proporției între enantiomerii care participă la reacție. Aceste date mai arată că solvenții stabilizează diferit stările de tranziție formate de cei doi enantiomeri în reacția chimică.

5.3. Rolul solvenților în reactivitatea anionilor ambidenți

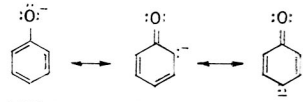
Anionii ambidenți posedă doi centri de reacție într-un sistem conjugat. În reacțiile cu agenții electrofili anionii ambidenți pot forma două serii de produși, prezentînd astfel o dublă capacitate de reacție [66].

Termenul de anion ambident aparține lui Kornblum [67]. Pentru denumirea anionilor care posedă trei sau mai mulți centri de reacție se folosește termenul de anioni polidentați.

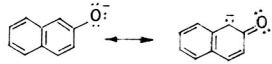
În chimia organică anionii sărurilor compușilor β-dicarbonilici (XLVI), fenolilor (XLVII), naftolilor (XLVIII), nitroderivaților (XLIX), pirolului (L), indolului, 2-hidroxipiridinei și ai altor compuși, sînt anioni ambidenți.



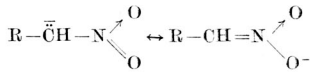
XLVI



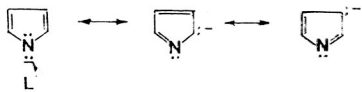
XLVII



XLVIII



XLIX



L

În anionii ambidenți sarcina negativă este repartizată la doi atomi diferiți, fiecare din ei putînd forma o legătură covalentă cu reactanții electrofili. Cea mai mare parte a sarcinii negative este însă concentrată la atomul mai electronegativ, în conformitate cu scara electronegativităților a lui Pauling; în același timp, atomul mai puțin electronegativ este mai polarizabil [66—68]. Așa de exemplu, în cazul anionilor ambidenți corespunzători enolilor (XLVI) sau nitroderivaților (XLIX) cea mai mare parte a sarcinii negative este concentrată la atomul de oxigen, iar atomul de carbon este mai polarizabil. O situație similară există în anionul ambident al 2-hidroxipiridinei (LI), în care sarcina negativă este mai concentrată la atomul de oxigen decît la atomul de azot.

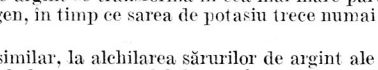
LI

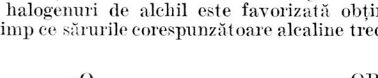
Deși unul din atomii nucleofili are o densitate electronică mai mare în raport cu celălalt, reactanții electrofili nu atacă întotdeauna atomul cu densitatea electronică maximă. Într-adevăr, experimental se constată că adesea legătura covalentă se formează la centrul de reacție mai puțin electronegativ. Acest fenomen este denumit de Nesmeianov și Kabacinik [66] transfer al centrului de reacție.

Comportarea anionilor ambidenți în reacțiile chimice poate fi înțeleasă numai dacă sînt luați în considerație o serie de factori, cum sînt duritatea agentului electrofil, impedimentul steric, natura solventului și natura cationului asociat cu anionul ambident [69].

Ținînd seama de o serie de date experimentale, Kornblum [67] a formulat o regulă foarte importantă după care la interacțiunea anionului ambident cu reactanții electrofili creșterea caracterului SN1 al stării de tranziție determină o creștere a tendinței de reacție la atomul cel mai electronegativ, care posedă cea mai mare densitate electronică; dimpotrivă, creșterea caracterului SN2 al stării de tranziție are ca rezultat creșterea tendinței de formare a legăturii covalente cu atomul mai puțin electronegativ. Această regulă explică printre altele diferența de comportare între sărurile alcaline și cele de argint ale anionilor ambidenți în reacțiile de alchilare ale acestora cu halogenurile de alchil. Într-adevăr, ionii de argint favorizează creșterea caracterului carbocationic al stării de tranziție, polarizînd legătura carbon-halogen printr-o interacțiune electrofilă cu atomul de halogen, în timp ce cationii metalelor alcaline nu posedă o asemenea proprietate. Astfel, s-a observat că la alchilarea anionului de 2-hidroxipiridină (LI) cu iodură de etil sarea de argint se transformă în cea mai mare parte într-un produs alchilat la oxigen, în timp ce sarea de potasiu trece numai în N-etilpiridonă [131, 132].

În mod similar, la alchilarea sărurilor de argint ale amidelor acizilor carboxilici cu halogenuri de alchil este favorizată obținerea produsului O-alchilat, în timp ce sărurile corespunzătoare alcaline trec în produși N-alchilați [67]:





Kornblum a arătat că în reacția dintre anionul de nitrit și halogenurile de alchil înlocuirea nitritului de argint cu nitritul de sodiu conduce la creșterea substanțială a cantității de produși N-alchilați și la scăderea corespunzătoare a cantității de produși O-alchilați [67, 133]:

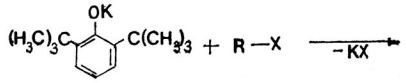
De asemenea, cianurile metalelor alcaline formează cu halogenurile de alchil nitrili, spre deosebire de cianura de argint, care, în aceste condiții, formează izonitrili [134, 135]:

$$R-X + NaCN \xrightarrow[-NaX]{} R-C\equiv N$$

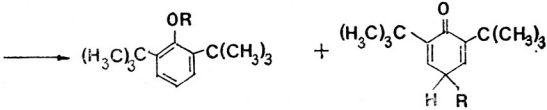
$$R-X + AgCN \xrightarrow[-AgX]{} R-N=C$$

5.3.1. Influența efectului steric

Reactivitatea relativă a celor doi centri nucleofili din anionii ambidenți depinde foarte mult de impedimentul steric. Așa de exemplu, în cazul alchilării fenolatului de potasiu cu ioduri de alchil într-un amestec de alcool *terț*-butilic — eter dimetilic al tetraetilenglicolului rezultă numai produși O-alchilați, în timp ce 2,6-di(*terț*-butil)-fenolatul de potasiu (LII) în condiții similare formează produși de alchilare la oxigen și la carbon; cantitatea de produs C-alchilat în aceste reacții crește substanțial, atunci cînd se trece de la iodura de metil la cea de etil și izopropil [70].



LII



Rezultă astfel că ecranarea atomului de oxigen de către cele două grupări mai voluminoase de *terț*-butil în vecinătate orientează substituția de la oxigen la atomul de carbon din poziția *para* a nucleului aromatic, iar acest efect se intensifică odată cu creșterea și ramificarea radicalului hidrocarbonat din halogenura de alchil.

În enolații compușilor carbonilici atomul de oxigen este mai puțin ecranat steric decît atomul de carbon [71]. Din această cauză fracțiunea de produs O-alchilat crește simțitor atunci cînd crește volumul substituenților de la atomul de carbon nucleofil sau radicalul hidrocarbonat din halogenura de alchil.

5.3.2. Rolul solvenților aprotici

Solvenții exercită o influență puternică asupra vitezei și orientării reacțiilor de alchilare a enolaților și fenolaților. Într-adevăr, încă în anul 1925 Claisen [72] a arătat că la alchilarea fenolatului de sodiu cu bromură de alil rezultă alilfenileter în alcool sau acetonă și O-alilfenol, dacă reacția are loc în benzen și eter.

Solventul influenţează dubla capacitate de reacţie a sărurilor anionilor ambidenţi prin solvatarea anionilor ambidenţi şi a cationilor corespunzători.

Enolaţii metalelor alcaline formează perechi de ioni sau asociaţii de perechi de ioni în majoritatea solvenţilor organici. În cazul enolaţilor şi fenolaţilor metalelor alcalino-pămîntoase asocierea perechilor de ioni este şi mai avansată. Sărurile corespunzătoare ale altor metale pot fi considerate substanţe covalente cu un grad de ionicitate diferit. În solvenţi puţin polari şi slab bazici, cum sînt hidrocarburile, eterul, dioxanul şi alţii, perechile de ioni ale enolaţilor metalelor alcaline sînt puternic asociate, iar acest fapt favorizează alchilarea anionilor ambidenţi la atomul de carbon, care este mai puţin nucleofil în raport cu atomul de oxigen. Introducerea solvenţilor aprotici dipolari şi polieterilor liniari (glimelor) în soluţiile în care enolaţii se găsesc sub formă de asociaţii de perechi de ioni determină desfacerea asociaţiilor ionice pînă la apariţia de perechi de ioni monomere. Distrugerea asociaţiilor ionice este însoţită de o accelerare accentuată a reacţiei de alchilare a enolaţilor alcalini. Zaugg şi colab. [73, 74] au arătat că adăugarea de mici cantităţi din unii solvenţi aprotici dipolari la soluţia benzenică a enolatului de sodiu al esterului n-butilmalonic determină o accelerare bruscă a C-alchilării cu bromură de butil. Accelerarea reacţiei este provocată de solvatarea specifică a cationului din perechea de ioni.

În solvenţi aprotici dipolari enolaţii alcalini există probabil sub formă de perechi de ioni şi de ioni liberi. Existenţa anionilor ambidenţi liberi în solvenţii aprotici dipolari favorizează alchilarea la atomul de oxigen (O-alchilarea), care este centrul cu densitate electronică maximă. Raportul de C- şi O-alchilare nu se corelează cu constanta dielectrică a solventului; acest raport depinde însă de bazicitatea solventului, care favorizează solvatarea cationilor.

Din datele prezentate rezultă că, dacă anionul ambident formează în soluţie perechi de ioni cu cationul, atomul de oxigen, ca centru de reacţie, este ecranat prin coordinarea cationului, iar reacţia de alchilare este orientată la atomul de carbon; în solvenţi aprotici dipolari, unde există şi anioni ambidenţi neasociaţi în perechi de ioni, reacţia de alchilare are loc şi la oxigen [75—78]. Acest fenomen poate fi urmărit uşor în tabela 5.5, unde este prezentat randamentul de C- şi O-alchilare a β-naftolatului de sodiu în reacţia cu bromura de benzil şi iodura de metil în diverşi solvenţi [82].

Tabela 5.5. C- şi O-alchilarea β-naftolatului de sodiu [82]

Solvent	Randamentul izomerilor*), %			
	O-izomer	C-izomer	O-izomer	C-izomer
	Cu bromură de benzil		Cu iodură de metil	
Dimetilformamidă	97	—	91	4
Dimetilsulfoxid	95	—	90	3
Dimetoxietan	70	22	86	10
Tetrahidrofuran	60	36	80	13

*) Este prezentat randamentul absolut.

Solvenții aprotici nepolari și dipolari solvatează în general slab anionii [79] și, din această cauză, procesul de solvatare a anionilor ambidenți nu poate influența decît într-o mică măsură orientarea reacției de alchilare.

Studii mai detaliate de influență a solventului asupra orientării alchilării au fost efectuate în cazul enolaților esterului acetilacetic și acetilacetonei (tab. 5.6 și 5.7) [78].

Tabela 5.6. Etilarea enolatului de potasiu al esterului acetilacetic cu sulfat de dietil ($c_0 = 0{,}33$M, $t = 20$°C) [78]

Solvent	Randament, %				ε	$\Delta\delta_{\infty}$, ppm
	rand. total	O-izomer *)	C-izomer *)	rand. de dialchilare *)		
Hexametapol	93	83	15	2	30,0	−2,03
Diafos	91	83	16	1	31,6	—
N-Metilpirolidonă	90	80	18	2	32	—
Tetrametiluree	95	78	20	2	23	−1,37
DMF	93	71	26	3	36,7	−1,30
DMSO	92	70	27	3	49	−1,34
Piridină	—	63	35	2	12,3	—
Carbonat de propilen	78	51	46	3	65	—
N-Metilformamidă	75	40	58	2	170	—
Acetonă	67	38	51	11	20,5	−0,94
Acetonitril	—	32	61	7	37,7	−0,63
Tetraglimă	95	26	68	6	7,7	—
Monoglimă	88	18	74	8	7,3	−0,84
Sulfolan	80	15	76	9	44	−0,68
Etanol	84	8	87	5	24,3	—
Tetrahidrofuran	78	<1	94	6	7,6	−0,80
Dietileter	—	<1	95	5	4,3	—
Dioxan	85	<1	96	4	2,2	—
Clorură de metilen	—	<1	97	3	8,9	—
terț-Butanol	—	<1	94	6	10	—

*) Este prezentat randamentul relativ.

În tabelele 5.6 și 5.7 solvenții sînt trecuți în ordinea în care scade fracțiunea de o-izomer și crește cea de C-izomer în reacția de alchilare. Influența solvenților asupra raportului O/C-alchilare este excelent exprimată pentru ambele reacții de alchilare. Din datele prezentate în tabelele 5.6 și 5.7 rezultă că influența solvenților aprotici în reacția de alchilare se exercită nu prin constanta lor dielectrică, ci în special prin bazicitatea lor față de cationii de sodiu și de potasiu. În lucrarea menționată [78] a fost folosită bazicitatea solventului față de cloroform, $\Delta\delta$, dedusă din date RMN [80] sau bazicitatea rezultată din entalpiile de solvatare, ΔH_{solv} , ale cationului în solvenții corespunzători [81]. Se observă că raportul produșilor de C- și O-alchilare se corelează bine cu valorile acestor parametri de bazicitate ai solventului.

Bazicitatea solvenților aprotici nu este singurul factor care influențează orientarea reacției de alchilare în anionii ambidenți. Polaritatea solvenților joacă de asemenea un rol determinant. Astfel, în timp ce bazicitatea solventului joacă un rol hotărîtor în procesul de disociere a agregatelor de perechi de ioni în perechi de ioni monomere, polaritatea mediului influențează substanțial echilibrul de disociere a perechilor de ioni în ioni liberi [69].

Tabela 5.7. Etilarea acetilacetonei sodate cu tosilat de etil ($c_0 = 0{,}3$M, $t = 20$°C) [78]

Solvent	Randament, %				ε	$\Delta\delta_\infty$, ppm	ΔH_{solv}
	rand. absolut	C-izomer *)	O-izomer *)	rand. de dialchilare *)			
Diafos	93	10	90	<1	31,6	—	—
Medifos	90	10	90	<1	24,6	—	—
Hexametapol	90	10	90	<1	30,0	−2,03	−0,58
N-Metilacetamidă	75	20	80	<1	179,0	—	—
N-Metilpiridonă	75	22	78	<1	32,0	−2,05	—
α-Pirolidonă	36	22	78	<1	—	—	—
Tetrametiluree	92	19	77	4	23,0	−1,37	—
DMSO	77	25	75	<1	49,0	−1,34	−0,34
DMF	74	26	74	<1	36,7	−1,30	−0,23
Carbonat de propilen	58	47	51	2	65,0	—	—
Acetonă	37	64	36	<1	20,5	−0,94	0,00
Acetonitril	45	65	35	<1	37,5	−0,63	+0,06
Dimetoxietan	32	77	13	10	7,3	−0,84	−0,45
Sulfolan	28	77	11	12	44,0	−0,68	—

*) Este prezentat randamentul relativ.

5.3.3. **Rolul solvenților protici**

Spre deosebire de solvenții aprotici dipolari, care solvatează cationii, solvenții protici solvatează în special anionii. Cei doi centri de reacție (la oxigen și carbon) din anionii de enolat și fenolat se deosebesc între ei prin duritate și electronegativitate. Într-adevăr, atomul de oxigen este mai dur și mai electronegativ în raport cu atomul de carbon. De aceea atomul de oxigen se solvatează mai puternic în solvenți protici. O solvatare puternică a centrului nucleofil de la oxigen determină în esență o ecranare parțială sau o blocare a acestui centru pentru reacțiile de alchilare, care sînt orientate către atomul de carbon. Kornblum [83, 84] a numit acest fenomen solvatare selectivă.

Claisen a demonstrat încă la începutul acestui secol că fenolații se alchilează în soluție de alcool numai la atomul de oxigen. Folosind solvenți capabili de a forma legături de hidrogen mai puternice, s-a realizat transferul parțial al reacției de alchilare de la oxigen la atomul de carbon. Astfel, adăugarea de apă scade randamentul în O-izomer în reacția fenolatului de sodiu cu bromura de alil în mediu alcoolic [85]. Acest efect se intensifică atunci cînd se efectuează reacția în apă sau fenol. O creștere bruscă a fracțiunii de C-izomer se înregistrează, dacă se folosesc ca solvenți alcooli fluorurați [83, 84], așa cum se indică în tabela 5.8. Creșterea fracțiunii de produs C-alchilat depinde de capacitatea solventului de a forma legături de hidrogen stabile cu atomul de oxigen din anionul de fenolat.

Solvatarea anionilor ambidenți poate fi dovedită și spectral. Așa de exemplu, maximul de absorbție în UV al anionului de 1-nitroinden suferă o deplasare hipsocromă foarte pronunțată, cînd se trece de la solvenții aprotici dipolari la apă și la trifluoretanol, care este un donor foarte puternic de legături de hidrogen [86]. În esență reactivitatea anionului puternic solvatat prin legături de hidrogen scade, deoarece crește energia de activare a reacției.

O influență similară a solvenților protici asupra orientării reacției se observă și în cazul altor anioni ambidenți. Așa de exemplu, în reacția de alchilare a anionului esterului acetilacetic randamentul în produsul O-alchilat scade repede, cînd se trece de la solvenți aprotici dipolari la alcooli (etanol, alcool *terț*-butilic) și amide nesubstituite (N-metil-acetamidă), iar

Tabela 5.8. Influența solvatării specifice în reacția de alchilare a anionului ambident [83, 84]

Solvent	Randament, %			
	C-izomer	O-izomer	C-izomer	O-izomer
	fenolat de sodiu + clorură de alil		β-naftolat de sodiu + bromură de benzil	
Etanol	—	100	28	52
Metanol	—	100	34	57
Apă	41	49	84	10
2,2,3,3-Tetrafluoropropanol	37	58	—	—
2,2,2-Trifluoroetanol	42	37	85	7
Fenol	78	22	—	—

în cazul alcoolilor randamentul în produs O-alchilat scade aproape pînă la zero [78]. Pentru solvatarea selectivă a anionului de acetilacetonă este necesar un donor mai puternic de legături de hidrogen; această solvatare are loc în apă și trifluoretanol [88].

În reacția de alchilare a enolaților compușilor monocarbonilici [87] și a sărurilor de 2-hidroxipiridină [89] înlocuirea solvenților aprotici dipolari cu alcooli determină de asemenea o scădere a randamentului în produs O-alchilat.

Chiar și adăugarea unor mici cantități de solvenți protici influențează orientarea reacției de alchilare [90—93]. Într-adevăr, în cazul etilării enolaților esterului acetilacetic în mediu de HMPT adăugarea unor cantități echimoleculare de solvenți protici (apă, alcool *terț*-butilic) determină o creștere substanțială a fracțiunii de produs C-alchilat [91—93].

5.3.4. Influența dimensiunii și naturii cationului asociat

Un factor important de influență asupra reacției de O- și C-alchilare a enolaților și fenolaților este natura cationului asociat cu anionul ambident. Această influență a fost studiată în detaliu în cazul cationilor alcalini. Pentru a prevedea influența naturii cationilor (contraionilor) în procesul de alchilare, este necesară cunoașterea în primul rînd a stării în care se află aceste săruri în soluție.

Enolații alcalini pot exista în soluție sub formă de perechi de ioni cu diferite grade de asociere, iar în solvenți suficient de bazici și polari aceste săruri există sub formă de perechi de ioni monomere și sub formă de ioni liberi. Este evident că solventul are rol hotărîtor în poziția echilibrului între diferite forme de asociație a perechilor de ioni și ionii liberi. Gradul de asociere a perechilor de ioni depinde de asemenea de dimensiunea, de densitatea de sarcină și de duritatea cationului și anionului.

De exemplu, masa moleculară a sării de sodiu a esterului n-butilmalonic 0,1N în benzen depășește valoarea de 11 000; în aceste condiții substanța este formată din micele de 40—50 de perechi de ioni [73, 107]. În solvenți mai polari și în special mai bazici, asociațiile de perechi de ioni se destramă considerabil. Așa de exemplu, sarea de sodiu a butirofenonei în eter există sub forma unor asociații trimere de perechi de ioni [108], iar în dimetoxietan [109] gradul de asociere este și mai mic.

Dacă se adaugă cantități mici de solvenți aprotici dipolari, cum sînt DMF [107, 110], DMSO [111] sau HMPT [112], în soluțiile enolaților alcalini în solvenți slab polari are loc destrămarea asociațiilor ionice pînă la apariția perechilor de ioni monomere. Același rezultat se obține prin adăugarea unor agenți complexanți puternici, cum sînt poliglimele și polieterii macrociclici [113]. În solvenți aprotici dipolari, la concentrații mai mici de 0,2 M, enolații alcalini (cu excepția celor de litiu) sînt practic neasociați.

În perechea de ioni a enolatului alcalin cationul se coordinează cu atomul dur de oxigen din anionul de enolat, ecranînd astfel atomul de oxigen în reacțiile de alchilare. Atracția electrostatică între doi ioni de semn contrar se intensifică odată cu micșorarea razei și creșterea densității de sarcină în seria cationilor: $Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$.

Asocierea ionilor exercită o influență puternică asupra reactivității anionului ambident. Atracția electrostatică între anionul și cationul din perechea de ioni în solvenți cu polaritate moderată este substanțială. Anionul ambident liber este de regulă foarte reactiv și din această cauză asocierea ionilor determină o scădere substanțială a reactivității nucleofile a anionilor.

În perechile de ioni ale enolaților alcalini cationul alcalin este asociat cu atomul dur de oxigen, iar acest fapt determină o creștere a gradului de alchilare la atomul de carbon. Asocierea perechilor de ioni reprezintă fără îndoială cauza principală care determină formarea exclusivă a produșilor de C-alchilare a enolaților alcalini ai compușilor carbonilici și β-dicarbonilici în benzen, dioxan, eter de petrol și în alți solvenți nepolari și slab bazici. În general, la alchilarea enolaților alcalini în solvenți aprotici raportul între C- și O-alchilare scade în seria: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > NR_4^+$.

În tabela 5.9 este prezentată influența naturii cationului în reacția de alchilare a sărurilor de β-naftol cu bromura de benzil [114]. În această tabe-

Tabela 5.9. Alchilarea unor săruri ale β-naftolului cu bromură de benzil [114]

Cation	Solvent	Randament total, %	Randament relativ, %	
			O-izomer	C-izomer
K^+	Dioxan; 100°	46	58	42
Na^+	Dioxan; 100°	49	48	52
Li^+	Dioxan; 100°	47	47	53
$MgBr^+$	Dioxan; 100°	64	—	100
K^+	Alcool-benzen (1 : 1)	47	84	16
NMe_4^+	Alcool-benzen (1 : 1)	50	91	9

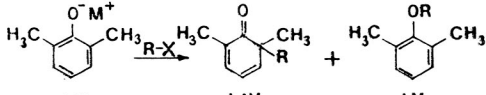
lă se observă că proporția de O-izomer crește în seria cationilor: $MgBr^+ \ll Na^+ < K^+ < N(CH_3)_4^+$, așa cum era de așteptat, iar β-naftolatul de magneziu, în care oxigenul este puternic asociat cu cationul, formează exclusiv un produs de C-alchilare.

O variație mare a raportului între izomerii de C- și O-alchilare (de 3,4 pînă la 7,7) se constată la alchilarea sărurilor alcaline ale dianionului benzofenonei cu iodură de metil în amoniac lichid, dacă se schimbă contraionul de potasiu cu cel de sodiu [115].

În solvenții aprotici dipolari, în care enolații alcalini sînt parțial disociați, natura cationului alcalin are o influență foarte mică în orientarea reacției de alchilare [116—119]. Așa de exemplu, raportul între produșii de C- și O-alchilare ai enolaților alcalini ai acetilacetonei cu tosilat de etil în HMPT (cu excepția sării de litiu) nu depinde practic de natura contraionului [119]. În solvenți cu bazicitate ceva mai redusă (DMF), proporția de O-alchilare crește în seria cationilor : $Li^+ < Na^+ < K^+ \sim Cs^+$, deoarece în acest caz în reacție participă nu numai ioni liberi, dar și perechi de ioni ai acetilacetonaților alcalini, în care contraionul alcalin ecranează atomul de oxigen de la centrul de reacție.

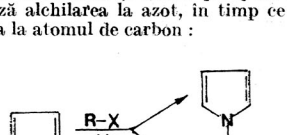
Fracțiunea produșilor de O-alchilare în cazul enolaților crește brusc, dacă se lucrează cu enolați de tetraalchilamoniu ai esterului acetilacetic, acetilacetonei și esterului benzoilmalonic în solvenți foarte slab bazici, cum sînt cloroformul sau clorura de metilen [120—122]. Într-adevăr, cationii de alchilamoniu, fiind voluminoși, se coordinează slab la atomul de oxigen din anionul ambident și favorizează astfel reacția de alchilare la oxigen.

În reactivitatea anionilor ambidenți asociați cu diverși contraioni joacă rol alături de polaritatea și bazicitatea solvenților și constanta lor dielectrică. Într-adevăr, Curtin [123] a constatat că alchilarea sărurilor de 2,6-dimetilfenol (LIII) conduce la formarea unui amestec de dienonă (LIV) și eter (LV), a căror proporție depinde de gradul de asociere a anionului de fenolat cu contraionul ; proporția de eter rezultat în această reacție este cu atît mai mare, cu cît este mai avansată disocierea perechilor de ioni, iar gradul de disociere depinde de mărimea cationului și de constanta dielectrică a mediului.



LIII LIV LV

Rezultate similare se obțin și la alchilarea sărurilor alcaline ale pirolului (LVI). În acest caz Hobbs și colab. [124] au constatat că solvenții disociant favorizează alchilarea la azot, în timp ce solvenți nedisociant orientează alchilarea la atomul de carbon :



LVI

Influența cationului asupra reactivității anionului în solvenți protici a fost puțin studiată. Există totuși date din care rezultă că într-o serie de cazuri se observă un efect cationic [123—125], deși solvenții protici solvatează atît anionii cît și cationii [79]. Se cunosc de asemenea și exemple în care influența cationului este neînsemnată [126].

BIBLIOGRAFIE

1. O. A. Reutov, *Angew. Chem.*, **72**, 198 (1960); *Fortschr. chem. Forsch.*, **8**, 61 (1967); *Uspeh Him.*, **36**, 414 (1967).
2. Ch. Rüchardt, *Fortschr. chem. Forsch.*, **6**, 251 (1966).
3. C. A. Grob și P. W. Schiess, *Angew. Chem.*, **79**, 1 (1967); *Angew. Chem. internat. Ed.*, **6**, 1 (1967).
4. H. Van Zwet și E. C. Kooyman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **86**, 1143 (1967).
5. M. Răileanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **29**, 707 (1984).
6. C. D. Nenițescu, „Chimie generală", Edit. didactică și pedagogică, București, 1972, p. 740—743.
7. M. Răileanu, *Rev. Chim.* (*București*), **34**, 113 (1983).
8. E. D. Hughes et al., *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1525.
9. E. D. Hughes et al., *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1173.
10. W. A. Cowdrey, E. D. Hughes, T. P. Nevell și C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 209.
11. P. Arnaud, „Cours de chimie organique", ed. a 11-a. Gauthier-Villars, Paris, 1979, p. 435.
12. C. K. Ingold, „Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, 1953, p. 372.
13. C. D. Nenițescu, „Chimie organică", vol. 2, ed. a 7-a, Edit. didactică și pedagogică, București, 1974, p. 145—146.
14. R. A. Sneen și J. W. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2594 (1966).
15. A. Streitwieser Jr., *Chem. Rev.*, **56**, 571 (1956).
16. C. K. Ingold, C. G. Raisin și C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1643.
17. S. Winstein, T. G. Traylor și C. S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3741 (1955).
18. H. B. Charman, E. D. Hughes și C. K. Ingold, *Chem. and Ind.*, **1958**, 1517.
19. H. B. Charman, E. D. Hughes și C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2523, 2530.
20. H. B. Charman, E. D. Hughes, C. K. Ingold și F. G. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1121, 1964, 4372.
21. S. Winstein și T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3741 (1955).
22. F. R. Jensen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2466 (1960).
23. F. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2469 (1960).
24. F. R. Jensen și K. L. Nakamaye, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3437 (1966).
25. D. J. Cram, *Chem. Eng.*, **41**, 92 (1963).
26. D. J. Cram et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3678 (1961).
27. D. J. Cram et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3688 (1961).
28. D. J. Cram și L. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5445 (1964).
29. D. J. Cram și A. S. Wingrowe, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5490 (1964).
30. W. D. Kollmeyer și D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1779 (1968).
31. G. A. Olah și Y. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4744 (1967); G. A. Olah și J. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 947 (1968).
32. J. W. Larsen și A. V. Metzner, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1614 (1972).
33. G. A. Olah et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3565 (1974).
34. J. H. Exner, L. D. Kersher și T. E. Evans, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 361.
35. K. A. Viunov și A. I. Ghinak, *Uspehi Him.*, **50**, 273 (1981).
36. J. G. Hanna și S. Siggia, *Anal. Chem.*, **37**, 690 (1965); J. E. Dubois și F. Garnier, *Chem. Comm.*, **1968**, 241.
37. R. E. Buckles et al., *J. Org. Chem.*, **32**, 888 (1967).
38. P. L. Barili et al., *J. Org. Chem.*, **38**, 3472 (1973).
39. M. C. Cabaleiro et al., *J. Chem. Soc., B*, **1968**, 1022.
40. J. H. Rolston și K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1477 (1969).
41. G. Heublein, *Angew. Chem.*, **77**, 917 (1965); *Z. Chem.*, **6**, 201 (1966); **8**, 108 (1968).
42. M. D. Johnson și E. N. Trachtenber, *J. Chem. Soc. B, 1968*, 1018.
43. M. C. Cabaleiro et al., *J. Chem. Soc., B*, **1968**, 1026.
44. S. M. Esakov, A. A. Petrov și B. A. Erșov, *Jurnal Org. Him.*, **11**, 889 (1975).
45. A. Parker, *Uspehi Org. Him.*, **5**, 6, (1968).

46. T. I. Temnikova, ,,Reacționnaia sposobnosti i mehanizmi reacții organiceskih soedinenii", Izd. LGU, 1971, p. 31.
47. S. A. Șevelov, *Uspehi Him.*, **39**, 1773 (1970).
48. B. A. Erșov, ,,Reacționnaia sposobnosti i mehanizmi reacții organiceskih soedinenii", Izd. LGU, 1971, p. 70.
49. J. Terpinski, *Roczn. Chem.*, **47**, 537 (1973).
50. A. L. Kurz, A. Masias, I. P. Beletkaia și O. A. Reutov, *Dokladi Akad. Nauk SSSR*, **197**, 1088 (1971).
51. L. L. McCoy, *J. Org. Chem.*, **25**, 2078 (1960).
52. L. L. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2246 (1962).
53. I. G. Mursakulov et al., *Jurnal Org. Him.*, **19**, 1336 (1983).
54. M. S. Zefirov et al., *Tetrahedron*, **34**, 2953 (1978).
55. R. Jantzen și C. Cantacuzène, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2925.
56. Y. Izumi și A. Tai, ,,Stereo-Differențiating Reactions", Academic Press, New York, San Francisco, London, 1977, cap. 5 și 6.
57. S. J. Cristol, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1894 (1949).
58. K. Balenovic și N. Bregant, *Chem. Ind.*, **1964**, 1577.
59. M. Mikolaiczyk, *Chem. Ind.*, **1966**, 2059.
60. J. Read și R. A. Story, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2761.
61. H. Wuyts, Bull. Soc. Chim. Belge, **30**, 30 (1921).
62. S. Inoue, T. Tsurata și J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **53**, 215 (1962).
63. N. Nakaniwa, L. Kameoka, R. Hirai și J. Furukava, *Makromol. Chem.*, **155**, 197 (1972).
64. F. Cramer și W. Dietsche, *Chem. Ber.*, **92**, 139 (1959).
65. F. Akiyama, K. Sugino și N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 359 (1967).
66. A. N. Nesmeianov și M. I. Kabacinik, *Jurnal Obșcei Him.*, **25**, 41 (1955).
67. N. Kornblum et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6269 (1955).
68. J. Edwards și R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 16 (1962).
69. O. A. Reutov și A. L. Kurz, *Uspehi Him.*, **46**, 1964 (1977).
70. N. Kornblum și R. Seltzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3668 (1961).
71. W. Le Noble și H. F. Morris, *J. Org. Chem.*, **34**, 1969 (1969).
72. L. Claisen et al., *Ann.*, **442**, 210 (1925).
73. H. E. Zaugg et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2895 (1960).
74. H. E. Zaugg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 837 (1961).
75. C. L. Graham și F. J. McQuillin, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4635.
76. G. J. Heiszwolf și H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim.*, **89**, 1153 (1970).
77. G. Brieger și W. M. Pelletier, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3955.
78. A. L. Kurz, A. Masias, N. K. Henkina, I. P. Beletkaia și O. A. Reutov, *DAN SSSR*, **187**, 807 (1969).
79. A. Parzer, *Quart. Rev.*, **26**, 163 (1962); *Uspehi Him.*, **32**, 1270 (1963).
80. C. Agami și M. Caillot, *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 1990.
81. E. M. Arnett et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4776 (1972).
82. B. S. Krumgalz, *Jurnal Fiz. Him.*, **45**, 2559 (1971).
83. N. Kornblum, R. Seltzer și P. Haberfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1148 (1963).
84. N. Kornblum, P. J. Berrigan și W. J. Le Noble, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1141 (1963).
85. R. Barner și M. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1393 (1960).
86. R. C. Kerber și A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 366 (1969).
87. H. Zook, T. Russo și E. Ferrand, *J. Org. Chem.*, **33**, 2222 (1968).
88. N. K. Henkina et al., *DAN SSSR*, **189**, 1252 (1969).
89. G. Hopkins et al., *J. Org. Chem.*, **32**, 4040 (1967).
90. W. Le Noble și J. Puerta, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1087.
91. A. L. Kurz et al., *Tetrahedron Letters*, **1968**, 3679.
92. A. L. Kurz, I. P. Beletkaia, A. Macias, S. S. Iufit și O. A. Reutov, *Izv. Akad. SSSR, ser. him.*, **1968**, 1473.
93. A. L. Kurz, I. P. Beletkaia, A. Macias, S. S. Iufit și O. A. Reutov, *Jurnal Org. Him.*, **4**, 1377 (1968).
94. B. A. Roitrub, ,,Konformaționnîie perehodî v belkah krovi pri razlicinih sostoianiah nervnoi sistemi", Naukova Dumka, Kiew, 1975, p. 5—40.
95. L. Pauling și R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, **37**, 205 (1951).
96. H. R. Crane, *Scientific Monthly N.Y.*, **70**, 376, 382, 383 (1950).
97. G. H. Haggis et al., ,,Introducere în biologia moleculară", Edit. științifică, București, 1968, p. 408—412.
98. J. A. Shellmann, *Comptes Rendus Lab. Carlsberg*, **29**, 223 (1955).
99. W. F. Harrington și J. A. Shellmann, *Comptes Rendus Lob. Carlsberg*, **30**, 21 (1956).

100. J. P. Simko Jr. şi W. Kauzmann, *Biochemistry*, **1**, 1005 (1962).
101. Iu. I. Hurghin et al., *Biofizika*, **17**, 390 (1972).
102. P. Doty ,,Biophysical Science", editor J. L. Oncley, Willey, New York, 1959.
103. J. D. Watson şi F. H. C. Crick, *Nature (London)*, **171**, 737 (1953).
104. P. Louisot, ,,Problèmes actuels de biochimie générale", editori P. Boulanger şi J. Polonovski, Masson, Paris, 1972, p. 55—88.
105. V. I. Ivanov, L. E. Mincenkova şi A. K. Şcelkina, ,,Konformaţionnîie izmenenia biopolimerov v rastvorah", editor E. L. Andronikaşvili, Nauka, Moskva, 1973, p. 31.
106. S. Arnott et al., *Nature*, **220**, 561 (1968).
107. G. H. Barlow şi H. E. Zaugg, *J. Org. Chem.*, **37**, 2246 (1972).
108. H. D. Zook şi W. L. Gumby, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1386 (1960).
109. H. D. Zook şi T. J. Russo, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1258 (1960).
110. H. E. Zaugg et al., *J. Org. Chem.*, **37**, 2249 (1972).
111. H. D. Zook et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 2222 (1968).
112. H. E. Zaugg, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2903 (1960).
113. L. M. Thomassen, T. Ellingsen şi J. Ugelstad, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 3024 (1971).
114. V. A. Zagrorevski, *Jurnal Obscei Him.*, **27**, 3055 (1957).
115. W. S. Murphy şi D. J. Buckley, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 2975.
116. A. L. Kurts, A. Macias, I. P. Beletskaya şi O. A. Reutov, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 3679.
117. W. J. Le Noble şi J. E. Puerta, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1087.
118. W. J. Le Noble şi H. F. Morris, *J. Org. Chem.*, **34**, 1969 (1969).
119. A. L. Kurz, N. K. Henkina, I. P. Beleţkaia şi O. A. Reutov, *DAN*, **188**, 597 (1969).
120. A. Brändström şi U. Junggren, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2203 (1969).
121. A. Brändström şi U. Junggren, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 3585 (1969).
122. A. Brändström şi U. Junggren, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2204 (1969).
123. D. Curtin et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1391 (1958).
124. Ch. Hobbs et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 34 (1961).
125. O. Brady şi J. Jakobovits, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 767.
126. P. Smith şi J. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1197 (1962).
127. V. M. Potapov, ,,Stereochemistry", Mir Publishers, Moscow, 1978, p. 343—345.
128. C. Djerassi, R. Records şi B. Bach, *Chemistry and Industry*, **8**, 258 (1961).
129. V. M. Potapov, G. V. Kiriuşkina şi A. P. Terentiev, *Dokladi Akad. Nauk SSSR*, **189**, 338 (1969).
130. R. U. Lemieux şi A. A. Pavia, *Canad. J. Chem.*, **46**, 1453 (1968).
131. H. Pechman şi O. Baltzer, *Ber.*, **24**, 3148 (1981).
132. G. Rath, *Liebigs Ann. Chem.*, **489**, 107 (1931).
133. N. Kornblum et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1497 (1956).
134. H. Rupe şi K. Glenz, *Liebigs Ann. Chem.*, **436**, 184 (1924).
135. T. Davis şi D. Yelland, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1998 (1937).

6. INFLUENȚA SOLVENȚILOR ASUPRA VITEZEI REACȚIILOR CHIMICE ÎN SOLUȚII LICHIDE ȘI ÎNGHEȚATE

Se știe că unele substanțe nu reacționează în fază gazoasă, dar reacționează în diferiți solvenți cu viteze diferite sau cu schimbare de mecanism; acest fapt dovedește că solvenții contribuie la activarea reacțiilor chimice. Experimental se constată că schimbarea unui solvent într-o reacție chimică omogenă poate schimba considerabil viteza sau chiar ordinul de reacție. Astfel, Menschutkin [1] a demonstrat încă în 1890 prin studiul său privind influența solventului asupra cuaternizării trietilaminei cu iodură de etil că această reacție este de 4 ori mai rapidă în eter, de 36 de ori în benzen și de 742 de ori mai rapidă în alcool benzilic decît în n-hexan. În reacția tripropilaminei cu ionura de metil constanta de viteză variază cu 5 unități logaritmice, atunci cînd se înlocuiesc hidrocarburile alifatice saturate, ca solvent, cu glutaronitrilul [2].

Se cunosc în prezent o serie de studii importante referitoare la influența solvenților asupra vitezei de reacție [3—8].

6.1. Teoria lui Hughes și Ingold despre influența solvenților în cinetica reacțiilor chimice

Hughes și Ingold [9, 10] au studiat efectul solventului asupra reacțiilor de substituție și eliminare în seria compușilor alifatici cu ajutorul unui model simplu, care ține seama numai de interacțiunile electrostatice între ioni și moleculele de solvent în starea inițială și cea de tranziție. După teoria acestor autori, reacțiile în care starea de tranziție determină apariția unor sarcini ionice, sau concentrează într-un volum mic sarcini preexistente, sînt cu atît mai accelerate cu cît solventul care solvatează partenerii de reacție și starea de tranziție este mai polar. În solvenți polari trebuie să aibă loc deci o încetinire a reacției, dacă în starea de tranziție sarcinile sînt neutralizate sau dispersate într-un volum mai mare.

Ne putem imagina că solvatarea reactanților și a stării de tranziție progresează odată cu creșterea sarcinii acestora și scade cu dispersia sarcinii într-un volum mare; de asemenea solvatarea este mai accentuată, atunci cînd sarcinile se dispersează decît în cazul cînd acestea dispar.

Conform teoriei lui Hughes și Ingold, reacțiile în care în starea de tranziție apar sau dispar sarcini ionice sînt mai puternic influențate de

către solvenții polari decît reacțiile în care procesul de activare determină doar dispersia sarcinilor. În acest mod, aprecierea influenței solventului necesită cunoașterea naturii sarcinilor purtate de reactanți și de starea de tranziție. Ținînd seama de aceste reguli, poate fi prevăzută calitativ în principiu acțiunea solventului asupra tuturor reacțiilor heterolitice al căror mecanism se cunoaște. Așa de exemplu, în cazul reacțiilor de substituție nucleofilă (6.1) și (6.2), în funcție de polaritatea solventului, pot fi făcute o serie de previziuni cu privire la viteza de reacție, așa cum se indică în tabela 6.1.

$$R-X \overset{SN1}{\rightleftharpoons} [R^{\delta+}\ldots X^{\delta-}]^{\neq} \longrightarrow R^{+} + X^{-} \xrightarrow{Y^{-}} R-Y + X^{-} \qquad (6.1)$$

$$R-X + Y^{-} \overset{SN2}{\rightleftharpoons} [Y^{\delta-}\ldots R\ldots X^{\delta-}]^{\neq} \longrightarrow Y-R + X^{-} \qquad (6.2)$$

Tabela 6.1. Influența solventului asupra vitezei de reacție la substituția nucleofilă [9—12]

Tipul de reacție	Produsul inițial	Complexul activat	Variația sarcinii în timpul activării	Efectul creșterii polarității solventului asupra vitezei de reacție
a) SN1	$R-X$	$R^{\delta+}\cdots X^{\delta-}$	separare de sarcini contrare	accelerare
b) SN1	$R-X^{+}$	$R^{\delta+}\cdots X^{\delta+}$	dispersie de sarcină	încetinire
c) SN2	$Y + R-X$	$Y^{\delta+}\cdot\cdot R\cdot\cdot X^{\delta-}$	separare de sarcini contrare	accelerare
d) SN2	$Y^{-} + R-X$	$Y^{\delta-}\cdot\cdot R\cdot\cdot X^{\delta-}$	dispersie de sarcină	încetinire
e) SN2	$Y + R-X^{+}$	$Y^{\delta+}\cdot\cdot R\cdot\cdot X^{\delta+}$	dispersie de sarcină	încetinire
f) SN2	$Y^{-} + R-X^{+}$	$Y^{\delta-}\cdot\cdot R\cdot\cdot X^{\delta+}$	neutralizarea sarcinilor	încetinire

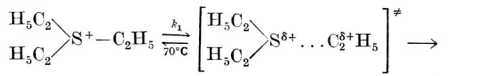
Previziunile referitoare la viteza reacțiilor (6.1) și (6.2), care figurează în tabela 6.1, au fost confirmate prin date experimentale numeroase [9—12]. Astfel, solvoliza clorurii de *terț*-butil, care este o reacție SN1 (vezi exemplul a) din tabela 6.1), se desfășoară cu o viteză de 335 000 de ori mai mare în apă decît în etanol, care este mai puțin polar [13].

$$(H_3C)_3C-Cl \underset{25°C}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [(CH_3)_3C^{\delta+}\ldots Cl^{\delta-}]^{\neq} \longrightarrow (H_3C)_3C^{+} + Cl^{-} \longrightarrow \text{produși}$$

Solvent	EtOH	MeOH	$HCONH_2$	HCOOH	H_2O
k_1^{rel}*)	1	9	430	12 200	335 000

*) k_1^{rel} reprezintă constanta de viteză relativă raportată la solventul în care reacția decurge cu viteza cea mai mică.

Previziunile pentru tipul de reacție b) din tabela 6.1 se confirmă în cazul termolizei bromurii de trietilsulfoniu (I), deoarece această reacție este încetinită prin creșterea polarității solventului [14]:



I

Solvent	$C_6H_5CH_2OH$	i-$C_5H_{11}OH$	$C_6H_5NO_2$	$CHCl_3$	Me_2CO
k_1^{rel}	1	4,5	180	230	290

Reacția de schimb de halogen între iodura de metil și anionu de iod radioactiv este o reacție de tip d) din tabela 6.1, iar viteza sa descrește odată cu creșterea polarității solventului [15].

Solvent	AcOH	EtOH	MeOH	$(CH_2OH)_2$	H_2O
k_1^{rel}	26 900	65	22	21	1

Modelul calitativ de solvatare introdus de Hughes și Ingold pentru aprecierea rolului solventului în reacțiile chimice se aplică atît în reacțiile de substituție nucleofilă și de eliminare —1,2 cît și în toate reacțiile în care procesul de activare implică formarea, dispersarea sau neutralizarea de sarcini. Astfel, influența solventului asupra vitezei reacțiilor de adiție electrofilă la alchene poate fi explicată cu ajutorul aceluiași model [16, 17].

Una din lacunele mari ale teoriei lui Hughes și Ingold constă în faptul că aceasta ia în considerație numai acțiunile electrostatice dintre molecule și neglijează solvatarea specifică, care exercită o influență considerabilă asupra reactivității moleculelor.

6.2. Proprietățile solvenților care influențează viteza reacțiilor chimice

Încă de multă vreme s-au făcut încercări de a explica efectele cinetice ale mediului asupra reacțiilor chimice printr-o corelare a lor cu unele proprietăți fizice sau termodinamice ale soluțiilor, cum sînt indicele de refracție [18], viscozitatea [19], presiunea internă [20], coeficienții de activitate [21] etc. Lucrările care încearcă însă corelarea între eficacitatea mediului și constanta sa dielectrică, ε, sînt cele mai numeroase [21—23]. Pentru reacțiile care au loc între molecule a fost dedusă cu ajutorul teoriei comple-

xului activat [23] o relație între logaritmul constantei de viteză și constanta dielectrică a solventului:

$$\log k = \log k_0 + C\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \tag{6.3}$$

De fapt diferitele interacțiuni, care au loc la scară moleculară și care influențează viteza de reacție, nu pot fi exprimate numai printr-o proprietate macroscopică unică, cum este constanta dielectrică.

Încercarea de a explica cinetica reacțiilor, ținînd seama numai de o singură proprietate a solventului, este lipsită de sens. În realitate cinetica reacțiilor este influențată simultan de mai multe proprietăți ale solvenților. Într-adevăr, în baza unor măsurători cinetice [24] s-a putut demonstra că solventul poate exercita asupra reacțiilor chimice acțiuni fizice nespecifice, care pot fi atribuite proprietăților electrice ale moleculelor solventului [25—27], și acțiuni chimice specifice legate de solvatarea mai avansată a partenerilor de reacție, care, transformîndu-se în specii noi, ionice sau moleculare, influențează puternic viteza de reacție [28—32].

6.2.1. Rolul constantei dielectrice a solventului

Constanta dielectrică poate juca un rol important în viteza reacțiilor chimice, dacă între particulele reactante se dezvoltă forțe electrostatice. Forțele electrostatice iau naștere între ioni, molecule neutre dipolare sau între ioni și molecule neutre dipolare.

În cazul reacțiilor între molecule neutre dipolare forțele electrostatice de orientare sînt cele mai importante dintre toate forțele intermoleculare. Astfel, pentru a măsura entalpia liberă în timpul trecerii unei molecule dipolare cu moment electric μ și rază r dintr-un mediu cu constanta dielectrică egală cu unitatea într-un mediu cu constanta dielectrică ε, Kirkwood [33] a propus relația:

$$\Delta G = -\frac{\mu^2}{r^3} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \tag{6.4}$$

Laidler și Eyring [34], introducînd relația (6.4) în relația (6.5), care exprimă constanta de viteză k în baza teoriei complexului activat, au obținut relația (6.6):

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \tag{6.5}$$

$$\log k = \log k_0 - \frac{1}{RT}\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)^{\neq}\right] + \frac{N}{RT}(\gamma_A + \gamma_B - \gamma^{\neq}) \tag{6.6}$$

În relația (6.6) k și k_0 reprezintă constantele de viteză ale reacției în mediile cu constantă dielectrică ε respectiv 1.

Dacă forțele de interacțiune neelectrostatice sînt mici față de forțele de orientare electrostatică, ultimul termen din relația (6.6) (care conține

suma coeficienților de activitate) poate fi neglijat, obținîndu-se relația mai simplă (6.7):

$$\log k = \log k_0 - U\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \tag{6.7}$$

în care U este o constantă independentă de solvent. Se observă că logaritmul constantei de viteză depinde liniar de raportul $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$. Într-adevăr, Laidler și Eyring (vezi [32]) au găsit astfel de relații liniare în cazul obținerii sărurilor cuaternare de amoniu în soluții benzen-alcoolice precum și la hidroliza acidă a ortoformiatului de etil, hidroliza bazică a benzoatului de etil și hidroliza apoasă a clorurii de *terț*-butil. Dacă reacția de cuaternizare amintită este efectuată în amestecuri de benzen-nitrobenzen, se înregistrează o abatere importantă de la liniaritate.

Efectuarea reacției lui Menschutkin [36] între trietilamină și iodură de metil într-un amestec de solvenți, a cărui constantă dielectrică variază cu raportul volumar al componenților, conduce la relații liniare între log k și raportul $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, așa cum se observă în figura 6.1.

Ținînd seama de modelul electrostatic clasic, Amis [8] și Laidler [37] au propus o relație liniară între log k și inversul constantei dielectrice $1/\varepsilon$:

$$\log k = \log k_0 - \frac{2N\mu_1\mu_2}{RTr^3\varepsilon} \tag{6.8}$$

în care μ_1 și μ_2 sînt momentele electrice dipolare ale reactanților, r este distanța între moleculele care reacționează ($r \simeq r_A + r_B$), iar k_0 este constanta de viteză a reacției într-un mediu cu constantă dielectrică infinită. Panta dreptei reprezentată de relația (6.8) este negativă, iar valoarea r

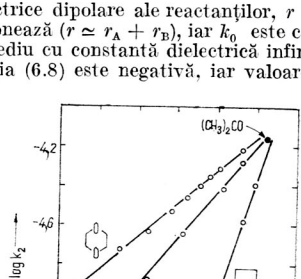


Fig. 6.1. — Corelarea constantei dielectrice cu valorile log k_2 în cazul reacției dintre trietilamină și iodura de etil pentru 3 amestecuri de solvenți: 1,4-dioxan-acetonă, benzen-acetonă și tetrahidrofuran-acetonă.

calculată cu ajutorul acestei relații este de ordinul dimensiunilor moleculare. Relația (6.8) a fost verificată în cazul reacției dintre apă și clorura de *terț*-butil în mediu apos și în amestecuri de etanol-apă de proporții diferite [38].

În cursul reacțiilor dintre ioni forțele de interacțiune electrostatice joacă un rol dominant în influențarea cineticii. În acest caz constanta de

viteză a reacției în funcție de natura solventului poate fi exprimată prin relația [39, 40]:

$$\log k = \log k_0 - \frac{N z_A z_B e^2}{\varepsilon R T r^{\neq}} \tag{6.9}$$

în care $z_A e$ și $z_B e$ reprezintă sarcinile ionilor A și B, $r^{\neq}$ este distanța interionică în complexul activat, iar k_0 este constanta de viteză a mediului cu constantă dielectrică infinită.

Din ecuația (6.9) rezultă că în cazul reacțiilor între ioni cu sarcini contrare logaritmul constantei de viteză crește liniar cu mărimea $1/\varepsilon$ și descrește cu $1/\varepsilon$, cînd ionii reactanți au sarcini de același semn.

Amis și La Mer [41] au verificat relația (6.9) în cazul reacției dintre ionii bivalenți de tetrabromsulftaleină și ionii de hidroxil monovalenți în amestecuri de apă-etanol și apă-metanol la 25°C și au găsit că pînă la valoarea $\varepsilon = 65$ se obțin drepte cu pante negative. Din tangentele unghiului pantelor au fost calculate apoi valorile r, care sînt de 1,22 și 1,49 Å pentru amestecul de apă-etanol respectiv apă-metanol. Mai tîrziu Amis și Price [42] au arătat că variația $\log k$ în funcție de $1/\varepsilon$ pentru reacția dintre ionul de amoniu și cel de cianat în amestec de apă-metanol și apă-glicol la 30°C reprezintă, de asemenea, drepte pînă la $\varepsilon = 50$; însă aceste drepte au pante pozitive în acord cu relația (6.9). Valorile r calculate din tangentele unghiurilor celor două pante sînt de 2,2 și 2,5 Å pentru amestecul apă-metanol, respectiv apă-glicol.

În cazul reacției între ioni și molecule dipolare, Amis [8] a propus relația:

$$\log k = \log k_0 + \frac{N z e \mu}{r_{AB}^2 R T \varepsilon} \tag{6.10}$$

(în care μ este dipolul electric al moleculei). El a verificat dependența liniară $\log k - 1/\varepsilon$ în cazul hidrolizei acide și bazice a esterilor în amestecuri cu apa ale solvenților neapoși și a arătat că relația (6.10) permite calcularea unor valori acceptabile pentru distanțe, de apropiere maximă între particulele reactante.

Activitatea cinetică a solventului în cazul solvatării nespecifice nu poate fi explicată numai prin valoarea constantei sale dielectrice. Într-adevăr, rezultatele obținute în reacția tripropilaminei cu iodura de metil [2, 24, 27, 43] arată că pentru valori comparabile ale constantei dielectrice constanta de viteză de ordinul 2, k_2, poate varia considerabil, așa cum rezultă din compararea ciclohexanului ($\varepsilon = 2{,}02$ și $k_2 = 0{,}00007$) cu benzenul ($\varepsilon = 2{,}28$ și $k_2 = 0{,}018$).

Se cunosc și cazuri cînd se înregistrează constante de viteză comparabile în solvenți ale căror constante dielectrice sînt foarte diferite; un astfel de exemplu se întîlnește atunci cînd se compară acetonitrilul ($\varepsilon = 36{,}80$ și $k_2 = 0{,}47$) cu 1,2-dicloretanul ($\varepsilon = 10{,}65$ și $k_2 = 0{,}38$).

O serie de studii arată că în cazul solvatării nespecifice activitatea cinetică a mediului în reacțiile chimice depinde în afară de constanta dielectrică și de alți factori, cum sînt polaritatea, polarizabilitatea și structura moleculelor solventului [2, 24].

6.2.2. Rolul polarității și polarizabilității solventului

Pentru a distinge influența unor proprietăți fizice ale solventului asupra vitezei de reacție, se studiază de obicei reacțiile compușilor alifatici monofuncționali în concentrații mici într-un solvent relativ inert. Printre solvenții inerți utilizați se preferă unele hidrocarburi saturate și în special tetraclorura de carbon.

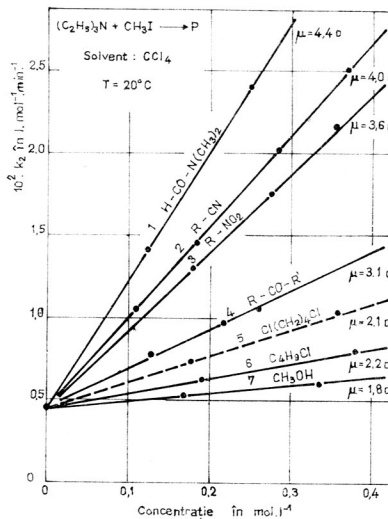


Fig. 6.2. — Acțiunea catalitică a substanțelor polare în reacția de cuaternizare a trietilaminei cu iodura de metil [2].

În figura 6.2 se observă cum constanta de viteză a reacției dintre trietilamină și iodura de metil în CCl_4 crește liniar cu concentrația unor compuși polari adăugați [2]. Se poate constata de asemenea că omologii unei clase de compuși chimici prezintă o activitate comparabilă într-un domeniu mai îngust, iar de la o clasă la alta de compuși activitatea cinetică variază în același sens cu momentul electric de dipol al moleculei, care coincide practic cu cel al grupărilor funcționale chimice considerate.

În tabela 6.2 [2] este redată variația vitezei de reacție între piridină și iodura de metil într-un amestec variabil de acetonitril-fumaronitril. Creșterea concentrației în grupări funcționale —CN determină o creștere a vitezei de reacție, cu toate că în aceste condiții are loc o descreștere a constantei dielectrice a amestecului de solvenți. Se constată astfel că activitatea cinetică a mediului este corelată cu conținutul în grupări funcționale active polare și nu cu polaritatea globală a soluției. De asemenea, activitatea catalitică a solvenților polihalogenați este atribuită concen-

traţiei ridicate în grupări C—X. Astfel, o diluare corespunzătoare a 1,4-di clorbutanului cu ciclohexan permite obţinerea de amestecuri, care, la aceeaşi concentraţie în grupări funcţionale C—Cl, posedă o activitate cinetică practic echivalentă cu cea a clorbutanului normal. Concentraţiile echivalente de 1,2-dicloretan şi clorură de alil prezintă de asemenea activităţi cinetice

Tabela 6.2. Activitatea cinetică a unui amestec variabil de fumaro-nitril-acetonitril în reacţia de cuaternizare a piridinei cu iodura de metil
N_M reprezintă fracţia molară de acetonitril; constantele k_2 sînt exprimate în $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ [2]

	Fumaronitril + acetonitril					
N_M	0,42	0,48	0,60	0,72	0,82	1,00
ε la 60°C	10,0	11,0	14,2	18,0	21,9	30,2
$10k_2$	2,9	2,9	2,8	2,5	2,3	2,0

comparabile. Nu ne putem aştepta la o contribuţie totală din partea grupărilor funcţionale şi la o contribuţie nulă din partea radicalului, deoarece între radical şi gruparea funcţională se exercită o influenţă reciprocă.

Se poate considera că activitatea cinetică a solvenţilor rezidă în proprietăţile electrice ale legăturilor chimice şi că ea nu poate fi exprimată decît întîmplător printr-un parametru global, cum este constanta dielectrică. Activitatea cinetică a mediului depinde în realitate de forţa sa dipolară, $\Sigma C_i \mu_i^2$, care reprezintă însumarea pentru fiecare grupare funcţională i, prezentă în soluţie, a produsului concentraţiei sale prin pătratul momentului său dipolar [24].

Polarizabilitatea moleculelor solventului influenţează de asemenea activitatea cinetică a acestuia. Într-adevăr, în cazul hidrocarburilor activitatea cinetică creşte de la ciclohexan către α-metilnaftalină, iar constantele

Tabela 6.3. Activitatea cinetică a hidrocarburilor nesaturate în reacţia de cuaternizare a tripropilaminei cu iodura de metil la 20°C, n_D, 20°C reprezentînd indicele de refracţie al solventului pur sau al amestecului considerat: $C_{C_6H_6}$ exprimă în $mol \cdot l^{-1}$ concentraţia benzenului dizolvat în ciclohexan; valorile constantelor de viteză, exprimate în $mol^{-1} \cdot l \cdot min^{-1}$ sînt comune pentru solvenţii puri şi pentru amestecurile corespunzătoare [2].

A. Solvenţi puri		B. Amestecuri: $C_6H_3—C_6H_{12}$		
Substanţă	n_D, 20°C	k_2	C_6H_6	n_D, 20°C
Ciclohexan	1,429	0,00007	0,0	1,429
Ciclohexenă	1,446	0,0002	1,3	1,433
Izopren	1,419	0,0007	2,9	1,441
Mezitilen	1,499	0,0024	5,3	1,457
Izopropilbenzen	1,491	0,0045	7,0	1,470
m-Xilen	1,497	0,0052	7,6	1,474
p-Xilen	1,496	0,0055	7,7	1,475
Etilbenzen	1,498	0,0062	8,1	1,478
Toluen	1,497	0,0095	9,4	1,487
Benzen	1,501	0,018	11,2	1,501
Stiren	1,543	0,053	—	—
1-Metilnaftalină	1,618	0,190	—	—

de viteză găsite pentru reacţia dintre n-tripropilamină şi iodura de metil diferă prin trei ordine de mărime, aşa cum se indică în tabela 6.3, secţiunea A [2].

În tabela 6.3, secţiunea B, este redată compoziţia amestecului de ciclohexan-benzen, care prezintă o activitate cinetică identică cu cea a

fiecărui solvent pur în parte. Se constată astfel că un amestec de ciclohexan și benzen, cu aceeași concentrație în nuclee aromatice ca și *p*-xilenul, prezintă o activitate cinetică comparabilă cu cea a *p*-xilenului.

În general, s-a observat că hidrocarburile determină un efect cinetic care variază în ansamblu în același sens cu numărul de duble legături prezente în moleculă. Această constatare sugerează că eficacitatea solventului este corelată cu polarizabilitatea moleculelor sale, adică cu capacitatea acestora de a genera dipoli sub acțiunea unui cîmp electric exterior.

Întrucît în solvenții polari activitatea cinetică se datorează dipolilor permanenți, este firesc să presupunem că în hidrocarburi polarizabile apariția de dipoli induși în molecule vecine cu complexul activat determină o creștere a vitezei de reacție.

Influențele de polaritate și polarizabilitate ale solvenților sînt aditive. Într-adevăr, dacă într-o moleculă dipolul și nucleul aromatic sînt suficient de îndepărtați unul de celălalt, se conservă independența efectelor de polaritate și de polarizabilitate, astfel încît cele două efecte se pot cumula. În acest mod, se explică activitatea cinetică pronunțată a cianurii de benzil, care este de 25 de ori mai mare în raport cu cea a acetonitrilului, deși la volum egal conține dipoli mai puțini decît acetonitrilul. Incrementul înregistrat este determinat de prezența nucleului benzenic.

Dacă independența dintre gruparea fenil și gruparea nitril în cianura de benzil este totală, un amestec de solvenți conținînd concentrații egale din aceste grupări, grefate pe molecule diferite, trebuie să prezinte o activitate cinetică echivalentă și deci cianura de benzil ar fi comparabilă cu un amestec echimolecular de acetonitril și benzen [2].

Pentru a aduce concentrațiile la valori identice se diluează cianura de benzil cu ciclohexan. În tabela 6.4 este exprimată în concentrații compoziția amestecurilor care manifestă o activitate identică cu cea a compusului pur studiat. Conform tabelei concentrațiile în grupări active sînt foarte asemănătoare. Astfel de exemple arată că activitatea cinetică a solvenților aromatici se datorește atît grupărilor polare, nitril sau cetonă, cît și nucleului benzenic.

Tabela 6.4. Influența solvenților prin polaritatea și polarizabilitatea lor asupra vitezei de reacție de cuaternizare a tripropilaminei cu iodura de metil la 20°C.

În secțiunea A se prezintă natura și concentrația în ciclohexan a solventului (*N*), carea ționează prin polaritatea și polarizabilitatea sa; în secțiunea B se dau natura și concentrația compușilor polari (*M*) și polarizabili (*S*) care prezintă în amestec o activitatea identică [2]

A. Grupări funcționale asociate			B. Grupări funcționale separate			
N	C_N	k_2	*M*	C_M	*S*	C_S
$C_6H_5CH_2CN$	6,5	0,21	CH_3CN	6,5	C_6H_6	7,3
C_6H_5CN	8,7	0,28	CH_3CN	8,7	C_6H_6	6,1
$C_6H_5COCH_3$	6,7	0,12	CH_3COCH_3	6,7	C_6H_6	5,7

6.2.3. Rolul structurii moleculelor solventului

Efectul structurii radicalului hidrocarbonat, legat de o grupare polară activă, apare net, dacă se compară activitatea cinetică a unor solvenți, care sînt, de exemplu, izomeri ai clorurii de butil. Se constată astfel că efica-

citatea solventului scade odată cu gradul de ramificare a radicalului alchilic [27].

$$(n-C_3H_7)_3N + CH_3I \xrightarrow{20^\circ C} \text{produși}$$

Solvent	n-C_4H_9Cl	$(CH_3)_2CHCH_2Cl$	$C_2H_5CH(CH_3)Cl$	$(CH_3)_3CCl$
k_2	0,0117	0,0110	0,0097	0,0078

Acest rezultat poate fi explicat printr-un acces mai redus la complexul activat pentru dipolii fixați pe un radical ramificat, decît în cazul cînd acești dipoli aparțin unor molecule liniare.

Dacă în molecula solventului există dipoli învecinați de intensitate mare, poate avea loc o interferență mai mare sau mai puțin pronunțată în acțiunea grupărilor polare. Acest fenomen rezultă deosebit de convingător, dacă se compară diverse cupluri de solvenți polifuncționali, formate din izomeri geometrici. Așa de exemplu, *cis*-dicloretena este de 53 de ori mai activă decît *trans*-dicloretena, în care cei doi atomi de clor sînt opuși.

$$(n\text{-}C_3H_7)_3N + CH_3I \xrightarrow{20^\circ C} \text{produși}$$

Solvent	*cis*-$C_2H_2Cl_2$	*trans*-$C_2H_2Cl_2$
k_2	0,161	0,003

Efecte analoage se observă la solvenți cu conformații mobile, cum sînt, de exemplu, dinitrilii alifatici [26]. Astfel, glutaronitrilul este, după cum era de așteptat, mult mai activ decît valeronitrilul cu volum molar apropiat, dar este de 5 ori mai activ decît acetonitrilul, care prezintă o concentrație aproape identică în grupări nitril. Adăugat în concentrație mică în tetraclorură de carbon, glutaronitrilul este de 4,5 ori mai activ decît butironitrilul.

Pe măsură ce numărul atomilor dintre cele două grupări funcționale nitrilice dipolare crește, raportul dintre activitatea cinetică a compusului difuncțional și a celui monofuncțional omolog scade și devine egal cu 3 pentru dinitrilii cu catenă lungă.

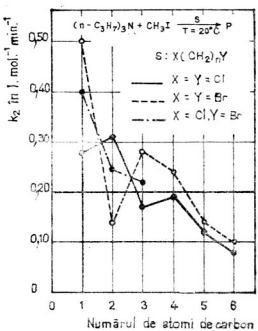


Fig. 6.3. — Activitatea cinetică a solvenților dihalogenați [44].

Variația activității cinetice a solvenților dihalogenați alifatici în funcție de numărul de atomi de carbon, care separă dipolii funcționali din moleculă, este prezentată pentru derivații diclorurați și dibromurați în figura 6.3. În această figură se observă că în cazul solvenților diclorurați activitatea cinetică crește începînd de la diclormetan la 1,2-dicloretan, care prezintă o activitate maximă, apoi scade mai mult sau mai puțin regulat la ceilalți termeni sub efectul diluării grupărilor funcționale active, datorită creșterii catenei hidrocarbonate. În cazul solvenților bromurați, dimpotrivă, activitatea cinetică scade mai întîi considerabil de la dibrommetan

la dibrometan, dar înregistrează apoi un maxim la 1,3-dibrompropan, înainte de a prezenta o evoluție analoagă ca în cazul derivaților cloruraţi [44]. Curbele care prezintă însă variația momentului de dipol global al moleculelor acestor solvenți explică rezultatele cinetice obținute. Aceste curbe arată că 1,2-dibrometanul se găsește preferențial într-o conformație cu polaritate scăzută, deoarece cei doi atomi de brom, datorită interacțiunilor electrostatice și interferenței lor, nu pot fi situați decît în poziție opusă. O astfel de conformație însă, prin analogie cu geometria izomerilor 1,2-dicloretenei, corespunde izomerului cu activitatea cinetică mai slabă. În cazul 1,3-dibrompropanului este posibilă apariția unei conformații cu polaritate mult mai mare, astfel încît activitatea cinetică a acestui solvent crește.

6.2.4. **Rolul presiunii interne a solventului**

Rolul important al presiunii interne a solventului poate fi subliniat numai în cazul reacțiilor între molecule neutre nepolare și dacă se lucrează în solvenți cu proprietăți dielectrice și putere de solvatare neglijabile.

Presiunea internă, δ^2, numită și densitatea energiei de coeziune a moleculelor, este definită prin relația $\delta^2 = E/V$, în care V este volumul molar, iar E energia molară de vaporizare a substanței.

Din lucrările lui Hildebrand [45] și regula empirică a lui Richardson și Soper [46] rezultă că viteza de reacție a doi reactanți într-un solvent dat depinde de diferența între presiunea internă a solventului și presiunile interne ale reactanților și complexului activat. După autorii menționați putem distinge 3 cazuri :

1) dacă produșii de reacție posedă o presiune internă mai mare decît reactanții, atunci viteza de reacție crește într-un solvent cu presiune internă mare ;

2) dacă produșii de reacție au presiuni interne mai mici decît reactanții, solvenții cu presiune internă mare frînează reacția ;

3) dacă presiunile interne ale reactanților și produșilor de reacție au valori apropiate, atunci influența solventului asupra vitezei de reacție este neinsemnată.

6.2.5. **Rolul vîscozității solventului în reacțiile radicalice. Efectul de eușeă**

Dacă atomii sau radicalii liberi reacționează între ei foarte rapid, astfel încît $k > k_D$, atunci procesul de difuzie limitează viteza de reacție și experimental se determină de fapt constanta de viteză a difuziei k_D. Cu cît vîscozitatea este mai mare, cu atît valoarea k_D este mai mică. În cazul radicalilor cu moleculă mică $k_D \simeq 10^{-9}-10^{-10}$l/mol · s. Macroradicalii difuzează mult mai încet și din această cauză difuzia poate limita reacția între doi macroradicali chiar și în solvenți mai puțin vîscoși. În reacțiile de polimerizare vîscozitatea soluției crește pe măsură ce polimerizarea avansează și acest fapt are ca rezultat o descreștere a constantei de viteză de întrerupere a lanțului [47]. Datele obținute în reacția de fotopolimerizare a metacrilatului de metil la 32°C ilustrează acest fenomen [48].

Formarea radicalilor liberi în diverși solvenți, cu scopul de a iniția reacții radicalice, a dus la concluzia că eficacitatea acestora este mult mai mică decît ar fi de așteptat, ținînd seama de cantitatea de radicali produsă.

Așa de exemplu, dacă se generează radicali liberi prin descompunerea azo-bis-izobutironitrilului într-un solvent capabil de polimerizare, se declanșează o polimerizare radicalică, care consumă numai 60% din generatorul de radical (pentru inițierea lanțului polimer), iar restul de 40% se regăsește sub forma unui produs de dimerizare a radicalului liber, format inițial.

Eficacitatea redusă a radicalilor liberi din soluție poate fi înțeleasă, dacă ținem seama de faptul că ei rezultă într-o sferă de dizolvant, numită și cușcă de dizolvant [49—51], care favorizează recombinarea lor datorită distanței mici care-i separă. Este evident că, pentru a iniția procesul de polimerizare radicalică, radicalii liberi trebuie să părăsească cușca de dizolvant și să difuzeze în masa de reacție.

Efectul de cușcă poate fi studiat urmărind reacțiile de recombinare a radicalilor liberi între ei sau combinarea acestora cu alți radicali din afara cuștii de dizolvant. Un exemplu interesant, din acest punct de vedere, il oferă reacția de fotoliză a azometanului [52, 53].

În această reacție monomoleculară rezultă doi radicali liberi metil, care sînt închiși inițial în cușca de dizolvant :

$$H_3C-N=N-CH_3 \xrightarrow[-N_2]{h\nu} (H_3C\cdot\cdot\cdot CH_3)_{solv} - \begin{cases} \rightarrow (H_3C-CH_3)_{solv} \\ \rightarrow (CH_3^{\bullet})_{solv} + (CH_3^{\bullet})_{solv} \end{cases}$$

Radicalii metil rămași în cușcă se recombină extrem de ușor, iar pentru cei care părăsesc cușca probabilitatea de recombinare scade. Efectul de cușcă, care însoțește această reacție, poate fi pus în evidență prin fotoliza unui amestec de azometan și hexadeuteroazometan, urmată de studiul spectrometric de masă al produșilor de reacție [53]. Într-adevăr, dacă în faza gazoasă rezultă un amestec de trei produși diferiți, (C_2H_6, C_2D_6 și H_3C-CD_3), conținuți într-un raport statistic, în fotoliza efectuată în soluție de izooctan nu se formează practic produsul mixt H_3C-CD_3. Aceasta este o dovadă că radicalii liberi metil se recombină înainte de a părăsi cușca de dizolvant.

Efectul de cușcă se întîlnește și în procesul de fotoliză a moleculelor de iod [54]; în acest caz recombinarea parțială a atomilor de iod, captivi în cușca de dizolvant, determină o scădere a randamentului cuantic de disociere.

Efectul de cușcă este un fenomen general în reacțiile de disociere fotolitică și termică care generează radicali liberi în solvenți cu viscozitate mai mare.

6.3. Efectul solvatării specifice și nespecifice în cinetica reacțiilor chimice

6.3.1. Încetinirea reacțiilor SN2 prin solvatarea specifică a anionilor

Conform clasificării date de Parker [55], în procesul de solvatare a anionilor se pot distinge două categorii de solvenți : solvenți protici și solvenți aprotici dipolari. Solvenții protici, avînd tendința de a forma legături de hidrogen, solvatează anionii într-un grad avansat. Capacitatea anionului de a forma legături de hidrogen crește cu densitatea sa de sarcină (adică

cu raportul dintre sarcină și volum). Capacitatea anionilor de a se solvata prin legături de hidrogen în solvenții protici scade în următoarea serie :

$$F^- > Cl^- > C_6H_5O^- > Br^- > HO^- > MeO^- > N_3^- > SCN^- > I^- > CN^- > C_6H_5S^-$$

Măsurătorile cinetice arată că reactivitatea nucleofilă a anionilor de halogenură în solvenți protici variază în ordinea :

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

adică invers cu ordinea de bazicitate :

$$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

Hammett [56] a arătat că acest fenomen este o anomalie aparentă care se datorește solvatării anionilor prin legături de hidrogen ($X^- \ldots HO-R$), iar solvatarea este cu atît mai puternică, cu cît anionul este mai mic. În acest mod, caracterul nucleofil al unui anion apare cu atît mai mascat, cu cît este mai mare energia sa de solvatare. Această interpretare a fost confirmată de către Weaver și Hutchison [57], care, studiind reacția de schimb între tosilatul de metil și halogenurile de litiu, au arătat că ordinea în care variază capacitatea nucleofilă a anionilor de halogenură în DMF, care este un solvent aprotic dipolar, apare inversată față de cea observată în solvenți protici.

Solvatarea specifică a anionilor și consecințele ei asupra reacțiilor de substituție nucleofilă constituie obiectul a numeroase cercetări experimentale. Rezultatele unor astfel de cercetări sînt rezumate în mai multe lucrări [3, 55, 58, 59].

Efectul solvatării specifice a anionilor prin legături de hidrogen asupra vitezei de substituție SN2 este foarte ușor de urmărit, dacă aceste reacții se studiază în solvenți aprotici dipolari în care se adaugă proporții crescînde de solvenți protici.

Astfel, Cavell [60] a arătat că adăugarea de compuși hidroxilici în concentrații similare cu cele ale reactanților anionici provoacă o încetinire considerabilă a vitezei în reacțiile :

$$\rangle C-Br + I^- \rightarrow \rangle C-I + Br^-$$

$$\rangle C-I + I^* \rightarrow \rangle C-I^* + I^-$$

atunci cînd aceste reacții au loc în acetonă sau în acetonitril. Acest fenomen se poate explica admițînd că anionul I^-, în urma solvatării prin legături de hidrogen ($I^- \ldots HO-R$), este mult mai puțin nucleofil. Înlocuind complet acetonitrilul cu alcool metilic, care este un solvent cu o constantă dielectrică foarte apropiată de cea a acetonitrilului, viteza de reacție scade de 50 de ori [61]. Dacă se substituie apoi alcoolul metilic cu diferiți fenoli, se constată că viteza de reacție scade odată cu creșterea acidității, adică cu creșterea capacității acestora de a forma legături de hidrogen.

La concluzii similare au ajuns Leary și Kahn [62], care au urmărit efectul de încetinire a reacției provocat de mici cantități de compuși hidro-

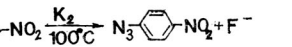
xilici în reacția de schimb dintre iodura de benzil și iodura de sodiu marcată în mediu de acetonă :

$$C_6H_5CH_2I + I^{*-} \underset{0°C}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C_6H_5CH_2I^* + I^-$$

Întrucît anionii sînt solvatați mult mai slab în solvenți aprotici dipolari decît în solvenții protici, reacțiile SN2 prezintă uneori o accelerare considerabilă, atunci cînd se trece de la solvenții protici la cei aprotici dipolari. Acest fapt poate fi observat în tabela 6.5 [55, 63], unde sînt prezentate pentru comparație constantele de viteză relativă ale reacțiilor SN2 (6.11) [55] și (6.12) [63], precum și constantele corespunzătoare pentru reacția SNAr (6.13) [55] în solvenți protici și aprotici dipolari.

$$Cl^- + CH_3I \xrightarrow[25°C]{k_2} Cl-CH_3 + I^- \qquad (6.11)$$

$$N_3^- + CH_3-(CH_2)_2-CH_2Br \xrightarrow[25°C]{k_2} CH_3-(CH_2)_2-CH_2-N_3 + Br^- \qquad (6.12)$$



(6.13)

Tabela 6.5. Constantele de viteză ale reacțiilor (6.11) [55], (6.12) [63] și (6.13) [55] în solvenți protici și aprotici dipolari

Solvent	k_2^{rel}(6.11) la 25°C	k_2^{rel}(6.12) la 25°C	E_a(6.12) kcal/mol	k_2^{rel}(6.13) la 100°C
Solvenți protici				
MeOH	1	1	21,2	1
H_2O	1	7	21,4	—
MeNHCOMe	—	8,5	20,1	—
$HCONH_2$	12,5	11	20,1	5,6
HCONHMe	45,3	—	—	15,7
Solvenți aprotici dipolari				
Sulfolan	—	380	15,4	—
Me_2SO	—	1330	16,9	—
$HCONMe_2$	$1{,}2 \cdot 10^6$ a)	2750	16,5	$4{,}9 \cdot 10^3$
MeCN	—	5000	17,1	—
Me_2CO	$1{,}6 \cdot 10^6$	—	—	$2{,}4 \cdot 10^4$ b)
$MeCONMe_2$	$7{,}4 \cdot 10^6$ a)	—	—	$8{,}8 \cdot 10^4$ b)
$(Me_2N)_3PO$	—	$2 \cdot 10^5$	13,4	—

a) la 0°C ; b) la 25°C.

În tabela 6.5 se observă că viteza reacției (6.11) este multiplicată cu un factor mai mare decît 10^6, cînd se trece de la metanol la dimetilacetamidă. În același timp viteza reacției (6.13) pentru care se aplică aceeași schimbare de solvent, se multiplică cu un factor de aproape 10^5.

Energia de activare a reacției (6.12) scoate în relief existența a două grupe de solvenți. Într-adevăr, dacă pentru solvenții protici energia de activare este egală cu 20 kcal/mol, sau mai mare, în cazul solvenților aprotici dipolari energia de activare nu depășește valoarea de 17,1 kcal/mol.

În general, s-a constatat că reacțiile SN2 în care participă anioni sînt de sute de mii sau chiar de milioane de ori mai rapide în solvenți aprotici dipolari (DMF, DMSO, TMS sau HMPT) decît în solvenți protici [55]. Toți acești 4 solvenți au constante dielectrice mari; fiind în același timp bazici, ei nu solvatează practic anionii reactanți, dar solvatează în schimb cationii, pe care uneori îi complexează [64]. Anionii nesolvatați, avînd o reactivitate nucleofilă accentuată, participă la reacție cu o viteză mult mai mare.

Substituțiile nucleofile SN2 în care nu intervin anioni, ci molecule neutre, sînt mai puțin sensibile la schimbarea de viteză, atunci cînd se schimbă solvenții protici cu cei aprotici dipolari [55].

6.3.2. Accelerarea reacțiilor SN2 prin solvatarea specifică a cationilor

Reactivitatea nucleofilă a anionilor în reacțiile SN2 depinde nu numai de gradul de solvatare, ci și de gradul lor de asociere cu cationii. Un anion inclus într-o pereche de ioni este mult mai puțin nucleofil decît un ion liber [65, 66]. Tendința ionilor de a se asocia depinde în primul rînd de dimensiunea acestora. Perechile de ioni sînt cu atît mai stabile, cu cît ionii care le formează sînt mai mici [67]. Rezultă astfel că într-un solvent slab disociant reactivitatea nucleofilă a anionilor depinde de natura sărurilor din care aceștia fac parte, adică de natura cationului. Acest fapt a fost constatat de Winstein și colab. [68], care au studiat reacția între p-brombenzensulfonatul de n-butil și halogenurile de litiu sau de tetra-n-butilamoniu în acetonă, solvent slab disociant ($\varepsilon = 20{,}7$). Acești autori au găsit că în cazul halogenurilor de litiu reactivitatea nucleofilă a anionilor de halogenură variază în acetonă în același sens ca și în solvenții protici ($I^- > Br^- > Cl^-$), în timp ce pentru halogenurile de amoniu cuaternare ordinea se inversează ($Cl^- > Br^- > I^-$).

$$n\text{-}BuOSO_2C_6H_5Br + X^- \xrightarrow[25°C]{k_2} n\text{-}BuX + BrC_6H_4SO_3^-$$

X^-		I^- Br^- Cl^-
k_2^{rel}	Sare de Li^+	$6{,}2 > 5{,}7 > 1{,}0$
	Sare de $(n\text{-}Bu)_4N^+$	$3{,}7 < 18 < 68$

Cationul de litiu, care este foarte mic, prezintă o tendință pronunțată de a se asocia cu anionul, pentru a forma o pereche de ioni; perechea de ioni formată de cationul de litiu este cu atît mai stabilă cu cît anionul corespunzător este mai mic. Dimpotrivă, cationul de tetra-n-butil-amoniu, fiind voluminos, atracția electrostatică între acest cation și anionii de halogenură este mai mică. Din această cauză, halogenurile de amoniu cuaternare sînt practic total disociate în acetonă.

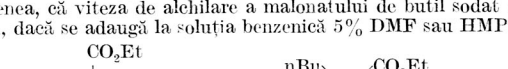
Variația reactivității nucleofile la halogenurile de litiu depinde în esență de variația constantei de disociere ionică a acestora care scade odată cu micșorarea dimensiunii anionului. S-a demonstrat, într-adevăr, că această constantă este de 2 000 de ori mai mică la LiCl decît la LiI [68].

Rolul dimensiunii cationului în disocierea sărurilor a fost semnalat de asemenea de Răileanu și colab. [69] în cazul disolvării sărurilor de

sodiu și de potasiu ale indicatorilor acido-bazici 3H-fenotiazinici, camcleon I, II și III. Într-adevăr, s-a constatat că sărurile de sodiu ale acestor indicatori nu se solvă suficient în apă, pentru a forma soluții cu o concentrație de 10^{-4}M, în timp ce la sărurile de potasiu se pot obține soluții cu o asemenea concentrație. Acest fenomen poate fi explicat dacă se ține seama de faptul că ionul de sodiu, fiind mai mic decît cel de potasiu, pătrunde mai puternic în sfera anionului indicatorului și, din această cauză, el este solvatat mai greu de către moleculele de apă.

Întrucît forța de atracție electrostatică este mai mică între ionii solvatați decît între cei nesolvatați, solvatarea specifică a cationilor prin solvenți cu proprietăți donoare de electroni și deci capabili de coordinare, determină disocierea perechilor de ioni, accelerînd astfel reacțiile SN2.

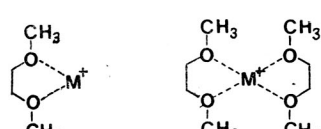
Zuagg [70] a arătat că viteza reacției de alchilare a sării de sodiu a n-butilmalonatului de etil cu bromura de n-butil crește la adăugarea unor cantități mici (5—10%) dintr-un solvent polar. Acest autor a constatat, de asemenea, că viteza de alchilare a malonatului de butil sodat crește de 20 de ori, dacă se adaugă la soluția benzenică 5% DMF sau HMPT [70].



Solvent adăugat (0,648 M)	—	$(CH_2)_4O$	EtOH	$(MeOCH_2)_2$	$HCONMe_2$	Me_2SO
k_2^{rel}	1	1,1	4,4	6,4	19	25*)

*) 0,699 M.

Zuagg a mai arătat că rolul catalitic al solvenților polari în astfel de reacții nu poate fi explicat numai prin valoarea constantelor dielectrice ale acestora. Într-adevăr, comparînd acțiunea catalitică a THF cu cea a 1,2-dimetoxietanului, solvenți cu constante dielectrice foarte apropiate (respectiv 7,4 și 7), se constată că efectul 1,2-dimetoxietanului este de 6 ori mai mare decît al THF. Pentru a explica efectul accelerator mai pronunțat al 1,2-dimetoxietanului asupra reacției, se admite că acest solvent poate solvata specific cationul prin formarea unui complex chelatic II [70] sau III [71].



II III

O astfel de solvatare specifică a cationului determină o disociere parțială a agregatelor de perechi de ioni (existente în soluție benzenică) în ioni liberi solvatați.

Zook [71] a studiat influența solvenților asupra reactivității nucleofile a enolaților de sodiu corespunzători unor cetone, ajungînd la concluzii similare. El a constatat că etilarea butirofenonei sodate cu bromură de

etil poate fi efectuată în 1,2 dimetoxietan la temperatura obișnuită numai în cîteva minute, în timp ce în eter această reacție durează 235 de ore.

În general, cationii sînt solvatați puternic în solvenți donori de electroni ai căror atomi de oxigen posedă o sarcină negativă localizată sau o densitate electronică mare. Solvenții la care sarcina negativă a dipolului este delocalizată (ca la nitroalcani), chiar dacă posedă momente de dipol mari, solvatează slab cationii. Ținînd seama de astfel de considerații, Parker [55] clasifică solvenții cei mai importanți după ordinea descrescătoare a puterii de solvatare a cationilor în următoarea serie :

$$Me_2SO,\ MeCONMe_2 > HCONMe_2,\ SO_2,\ H_2O > Me_2CO,$$
$$(CH_2)_4SO_2 > MeOH \gg MeCN,\ MeNO_2 > C_6H_5CN,\ C_6H_5NO_2$$

6.3.3. Accelerarea reacțiilor SN1 în solvenți protici

Într-o anumită perioadă, Ingold, Hughes și colab. [72, 73] au fost de părere că în reacțiile de substituție SN1 polaritatea solventului joacă un rol determinant. Se cunosc însă solvenți aprotici ca DMF sau DMSO cu constante dielectrice și momente de dipol mari ($\varepsilon = 37$ respectiv 45 și $\mu = 3{,}82$ respectiv 4,3 D), care nu determină ionizarea halogenurilor de alchil și nici nu favorizează reacțiile SN1.

În 1937 Steigmann și Hammett [74, 75], observînd că reacțiile SN1 sînt favorizate în general de solvenții protici, cum sînt apa, alcoolii, fenolii și acizii carboxilici, adică de solvenți care ionizează spontan halogenurile de trifenilmetil, au ajuns la concluzia că ionizarea solvolitică a halogenurilor de alchil este o consecință a solvatării specifice prin legături de hidrogen a halogenului în stare de tranziție :

$$R_1{-}X + HO{-}R_2 \rightarrow [R_1^{\delta+} \ldots X^{\delta-} \ldots HO{-}R_2] \rightarrow R_1^+ + X^- \ldots HO{-}R_2$$

Gelles, Hughes și Ingold [76] au studiat mai tirziu solvoliza halogenurilor de alchil terțiare în nitrometan cu adaos de solvenți hidroxilici (apă, alcool, fenoli) și au confirmat rolul solvatării specifice prin legături de hidrogen în reacțiile SN1, demonstrînd că viteza de reacție nu este proporțională cu caracterul nucleofil al solventului, ci depinde de caracterul acid al acestuia, adică de ușurința cu care solventul poate forma legături de hidrogen.

Studiind reacția clorurii de trifenilmetil cu metanolul în benzen, Swain [77] a găsit o cinetică de ordinul III :

$$v = k_3\,[R{-}Cl]\,[CH_3{-}OH]^2$$

Dacă se adaugă fenol în amestecul de reacție, se deplasează numai o moleculă de metanol, iar viteza de reacție crește. Din acest rezultat Swain a ajuns la concluzia că ionizarea legăturii în substituția nucleofilă SN1 este asistată de către solventul protic printr-un efect de „tragere" a grupei deplasate.

Mai pot fi menționate o serie de lucrări consacrate studiului reacțiilor SN1 efectuate în nitrobenzen și în nitrometan, cu adaosuri de solvenți protici, în special alcooli și fenoli [78–80]. Din toate aceste lucrări rezultă că viteza reacțiilor SN1 crește odată cu aciditatea solventului protic, adică cu tendința acestuia de a forma legături de hidrogen cu gruparea donoare de electroni, care se elimină din substrat.

S-a demonstrat, în același timp, că adăugarea de apă în dioxan sau acetonă exercită o influență mai mare asupra vitezei de ionizare decît constanta dielectrică a mediului [81].

6.3.4. Accelerarea reacțiilor SE1 ale compușilor alifatici în solvenți aprotici dipolari

În timp ce în reacțiile de substituție nucleofilă SN1 intermediarul reactiv este un carbocation, în substituțiile electrofile SE1 intermediarul corespunzător este un carbanion. Carbanionul se formează în timpul reacției într-o etapă lentă prin extragerea unui proton de la substrat de către o bază B^-, care funcționează drept catalizator. În etapa următoare, carbanionul rezultat este atacat de reactantul electrofil HB și se transformă astfel în produsul final de reacție.

În solvenții protici carbanionii sînt puternic solvatați prin legături de hidrogen și din această cauză bazicitatea lor cinetică scade considerabil.

În legătură cu aceasta, Cram [82] a arătat că reacția de schimb izotopic în mediu bazic:

$$R{-}D + B^- \underset{-DB}{\longrightarrow} R^- \xrightarrow{+HB} R{-}H + B^-$$

sau reacția de scindare bazică a alcoolilor:

$$\begin{array}{l} R_1 \\ | \\ R{-}C{-}O{-}H + B^- \underset{-HB}{\longrightarrow} R^- + (R_1)_2C{=}O \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \downarrow {\scriptstyle +HB} \\ R_1 \qquad\qquad\qquad\quad R{-}H + B^- \end{array}$$

precum și alte reacții de acest fel cu mecanism SE1 decurg cu viteză mult mai mare în solvenți aprotici dipolari decît în solvenți protici. Așa de exemplu, viteza de scindare în cazul 2-metil-3-3-fenilpropionitrilului, care este însoțită de o racemizare totală, este de 10^9 ori mai mare în DMSO decît în alcool metilic, deși constantele dielectrice ale metanolului și dimetilsulfoxidului nu diferă prea mult (32,6 respectiv 48,9) [83].

$$C_6H_5{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}H + {}^-OMe \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} | \\ -C^{\delta-}\ldots H\ldots O^{\delta-}{-}Me \\ | \end{array} \right]^{\neq} \rightarrow$$

$$\rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}:^- + H{-}OMe \underset{+{}^-OMe}{\overset{+DOMe}{\rightleftharpoons}} -\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}D$$

Solvent	MeOH : DMSO						
% DMSO în greutate	0	25	50	76,5	90	98,5	100
k_{rel} (25 C)	1	32	160	4 900	$1{,}3\times10^5$	5×10^7	$10^{9*)}$

*) Extrapolat.

Această diferență enormă de viteză se datorește faptului că anionul CH_3O^-, puternic solvatat în metanol ($CH_3O^-\ldots HOCH_3$), este practic liber în DMSO.

Rolul accelerator al DMSO a mai fost remarcat în reacția Wolff-Kischner [84], reacția de transpoziție alilică [85], reacțiile de schimb izotopic și de racemizare a nitrililor și amidelor [86] etc.

Reactivitatea deosebită a carbanionilor în solvenți aprotici dipolari permite efectuarea la temperatura obișnuită a unor reacții, care în solvenți protici decurg numai la temperaturi ridicate. Într-adevăr, reacția Wolff-Kischner, care necesită în etilenglicol o încălzire îndelungată la 180—200°C, are loc în DMSO la temperatura obișnuită [84].

6.3.5. Influența solvenților în reacțiile radicalice

6.3.5.1. *Solvatarea nespecifică a radicalilor.* În cele mai multe cazuri reacțiile radicalice sînt puțin sensibile la natura solventului și au loc cu viteze comparabile în soluție și în fază gazoasă, deoarece scindarea legăturilor fiind homolitică, nu are loc o separare de sarcini. Așa de exemplu, viteza de descompunere a performiatului de *terț*-butil (ecuația 6.14) depinde foarte puțin de natura solventului [87].

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-C(CH_3)_3 \xrightarrow[140°C]{k_2} \left[H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\cdots OC(CH_3)_3\right]^{\neq} \rightarrow H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\cdot + \cdot OC(CH_3)_3 \qquad (6.14)$$

Solvent	n-Heptan	CCl_4	C_6H_6	$CHCl_3$	$MeNO_2$	$C_6H_5NO_2$
k_1^{rel}	1	4	14	30	110	140

Dacă radicalul liber posedă un moment de dipol, atunci el poate fi solvatat de către solvenții polari. Dacă moleculele solventului nu formează cu radicalul liber legături de hidrogen sau complecși, atunci solvatarea radicalului polar se realizează prin acțiunea sa electrostatică cu dipolii solventului. Constanta de viteză a reacției între particule polare depinde de constanta dielectrică, ε, a mediului. Dacă momentul de dipol al complexului activat este mai mare decît cel al moleculelor reactante inițiale, atunci reacția este accelerată de solvenții polari. Influența solvatării nespecifice asupra acțiunii reciproce a radicalilor liberi a fost studiată de către Zaikov, Maizus și Emanuel în cazul radicalilor peroxidici [88—91].

6.3.5.2. *Solvatarea specifică a radicalilor.* Radicalii liberi cu perechi de electroni neparticipanți la un atom de azot sau de oxigen pot forma legături de hidrogen de tipul Y...H—X, fapt care determină o modificare a vitezei de reacție. Solvatarea radicalilor peroxidici prin legături de hidrogen, ROO·...H—X, a fost presupusă de Denisov [92] și demonstrată experimental într-o serie de lucrări de către Zaikov, Maizus și Emanuel [88, 93—95].

Solvatarea prin legături de hidrogen frînează substanțial reacția între doi radicali peroxidici [93, 94]. În acest mod, solvatarea unor radicali liberi prin legături de hidrogen scade viteza lor de dispariție în reacția cu alți radicali și determină o creștere a concentrației staționare a radicali-

lor în sistem. Viteza globală a reacției de polimerizare radicalică scade de obicei în prezența unui solvent protic, deoarece legătura de hidrogen frînează și reacția de alungire a lanțului.

6.4. Cinetica reacțiilor în soluții înghețate

O serie de studii privind adiția halogenilor și hidracizilor la olefine la temperaturi scăzute și în soluții înghețate au arătat că cinetica acestor reacții nu verifică ecuația lui Arrhenius :

$$k = Ae^{-E/RT} \qquad (6.15)$$

Așa de exemplu, la bromurarea hexenei-1 în soluții înghețate [96] s-a constatat că viteza de adiție a halogenilor crește cînd descrește temperatura sau cînd faza lichidă se transformă într-o soluție înghețată (fig. 6.4). De asemenea, adiția iodului la olefine are loc în fază solidă la temperaturi scăzute [97, 98]. Astfel, dacă se înghează soluțiile diluate de iod și ciclohexenă în ciclohexan sau CCl_4, viteza de adiție a iodului crește, în timp ce la temperatura camerei adiția iodului practic încetează [97]. S-a mai studiat adiția iodului la ciclohexenă în absența luminii [97] și s-a arătat că viteza de reacție inițială este mai mare la $-190°C$ decît la $-40°C$.

A fost studiată de asemenea cinetica reacției trietilaminei cu iodura de metil (reacția lui Menschutkin) [99] și s-a stabilit că înghețarea soluției

$$(CH_3CH_2)_3N + ICH_3 \rightarrow [(CH_3CH_2)_3N^+CH_3]I^-$$

accelerează reacția. Autorii lucrării [99] explică acest rezultat în baza ipotezei emise într-o lucrare anterioară [100], în care se consideră că în soluțiile înghețate rămîn regiuni neînghețate (incluziuni lichide) unde se concentrează reactanții, determinînd astfel accelerarea reacției.

Curbele cinetice ale reacției trietilaminei cu iodura de metil în soluție benzenică suprarăcită și înghețată sînt prezentate în figura 6.5. După cum se observă în această figură, reacția este mai rapidă în soluție benzenică înghețată (curba 2) decît în soluție benzenică suprarăcită (curba 1).

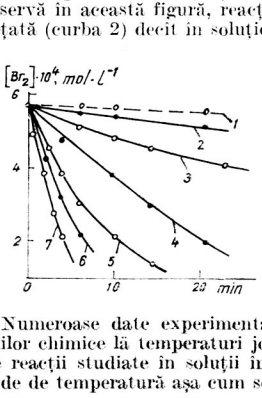


Fig. 6.4. — Curbele cinetice de consum a bromului în reacția de adiție la hexenă-1 în ciclohexan lichid (1) și înghețat la diverse temperaturi (2—7) ($[01]_0 = [Br_2]_0 = 5{,}8 \cdot 10$ M) : (1) 7°C ; (2) 0°C ; (3) $-10°C$; (4) $-20°C$; (5) $-27°C$; (6) $-40°C$; (7) $-50°C$.

Numeroase date experimentale indică unele trăsături comune ale reacțiilor chimice la temperaturi joase [101—103]. De exemplu, în foarte multe reacții studiate în soluții înghețate viteza de reacție inițială, V_0, depinde de temperatură așa cum se indică în figura 6.6 [104]. Din figură

se observă că în reacția de oxidare a hidrazobenzenului cu radicalul liber 2, 2, 6, 6-tetrametil-4-oxil-1-piperidiniloxi în dioxan, viteza de reacție inițială, V_0, crește rapid în punctul de înghețare a soluției, atinge un maxim la $-30°C$ și scade apoi odată cu scăderea temperaturii.

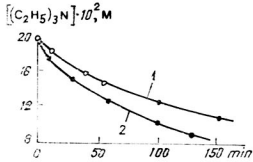


Fig. 6.5. — Curbele cinetice de consum al trietilaminei în reacția cu iodura de metil în benzen la 2,5°C ($[(C_2H_5)_3N] = [CH_3I] = 0{,}2$ M).

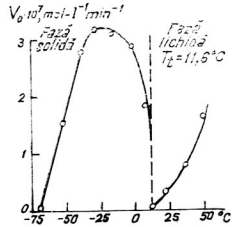


Fig. 6.6. — Variația vitezei inițiale cu temperatura pentru reacția hidrazobenzenului cu radicalul liber 2,2,6,6-tetrametil-4-oxil-1-piperidiniloxi în dioxan lichid și înghețat ($[R]_0 = [C_{12}H_{12}N_2]_0 = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$M).

Mai jos sînt prezentate pentru reacția lui Menschutkin constantele de viteză observate, k_{obs}, în funcție de temperatură în diverși solvenți ($[(C_2H_5)_2N]_0 = [CH_3I]_0$):

Nitrobenzen, $[CH_3I] = 0{,}02$ M

t, °C	+2	0	−5	−10	−30
$k_{obs} \times 10^4$, s^{-1}	13	18	23	21	7

Dioxan, $[CH_3I] = 0{,}2$ M

t, °C	+8	+6	+3	0	−5	−7	−9	−12	−22
$k_{obs} \times 10^4$, s^{-1}	6,0	8,0	10,0	7,0	9,0	8,5	8,5	4,3	2,0

Benzen, $[CH_3I] = 0{,}2$ M

t, °C	2,5	0	−5	−10	−20	−30
$k_{obs} \times 10^4$, s^{-1}	1,6	2,3	3,2	2,9	2,0	1,1

Apă, $[CH_3I] = 0{,}02$ M

t, °C	−1	−3	−5	−8	−10	−14	−22
$k_{obs} \times 10^4$, s^{-1}	0,3	1,6	1,7	2,6	2,0	1,7	1,0

Constantele de viteză k_{obs} ale reacției lui Menschutkin la înghețarea soluțiilor ating un maxim la $-5°C$ în benzen, nitrobenzen și dioxan și la $-8°C$ în apă. Valorile k_{obs} au fost calculate cu relația (6.16) pentru benzen și dioxan și cu relația (6.17) pentru nitrobenzen și apă [104].

$$2 \ln[(C_2H_5)_3N] = k_{obs}t + 2 \ln[(C_2H_5)_3N]_0 \qquad (6.16)$$

$$\ln [(C_2H_5)_3N] - \frac{[(C_2H_5)_3N]_0}{[(C_2H_5)_3N]} = -k_{obs}t + \ln [(C_2H_5)_3N]_0 - 1 \qquad (6.17)$$

Relațiile (6.16) și (6.17) sînt valabile numai atunci cînd concentrațiile inițiale ale reactanților în soluție sînt egale.

Creșterea vitezei de reacție în soluția înghețată poate fi evaluată comparînd viteza inițială observată V_0^{obs}, cu viteza inițială calculată, V_0^{calc}, care se poate determina cu ecuația lui Arrhenius, considerînd că la aceeași temperatură soluția nu este înghețată. În tabela 6.6 sînt prezentate comparativ vitezele de reacție, V_0^{obs} și V_0^{calc}, pentru reacția lui Menschutkin la $-5°C$ în benzen, nitrobenzen, dioxan și apă [104]. Din tabelă se observă că în apa înghețată V_0^{obs} este mai mare decît V_0^{calc} de 1 000 de ori.

Pentru a explica cinetica reacțiilor chimice în sistemele multicomponente înghețate, au fost emise o serie de ipoteze. Astfel, accelerarea reacțiilor în soluțiile înghețate au fost atribuite schimbării mecanismului de reacție [100], catalizei pe suprafața fazei solide [105], concentrării reactanților în regiunile neînghețate ale solventului [99, 100], formării complecșilor moleculari [101], aranjamentului spațial favorabil al reactanților și creșterii mobilității protonului în gheață [106].

Sergheev și Batiuk [103] au propus un model cinetic structural pentru reacțiile chimice în soluții înghețate. În baza acestui model ei au dedus valoarea costantei de viteză observată, k_{obs}, care se exprimă prin relația:

$$k_{obs} = \frac{T_0 - T}{\Delta} k_2^0 e^{-E/RT} \qquad (6.18)$$

Tabela 6.6. Vitezele de reacție inițiale observate, V_0^{obs}, și calculate, V_0^{calc}, pentru reacția trietilaminei cu iodura de metil în diverși solvenți la $-5°C$ [104]

Solvent	V_0^{obs}, $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	V_0^{calc}, $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	V_0^{obs}/V_0^{calc}
Benzen	$4{,}4 \times 10^{-6}$	$9{,}2 \times 10^{-8}$	50
Nitrobenzen	$2{,}2 \times 10^{-5}$	$2{,}2 \times 10^{-6}$	10
Dioxan	$1{,}8 \times 10^{-5}$	$3{,}5 \times 10^{-7}$	50
Apă	$5{,}7 \times 10^{-6}$	$5{,}6 \times 10^{-9}$	1000

în care T_0 este temperatura de înghețare a solventului, T—temperatura la care are loc reacția, Δ—constanta crioscopică a solventului, E—energia de activare a reacției în faza lichidă, iar R—constanta gazelor. Se observă că valoarea k_{obs} depinde și de constanta crioscopică a solventului, fapt care se verifică experimental.

Aceiași autori au arătat că temperatura T_{obs} la care constanta de viteză observată, k_{max}, devine maximă este exprimată prin relația :

$$T_{max} = (E^2/4R^2 + ET_0/R)^{1/2} - E/2R \qquad (6.19)$$

Se constată astfel că temperatura la care constanta de viteză în soluția înghețată devine maximă depinde numai de energia de activare a reacției în fază lichidă și de temperatura de înghețare a solventului pur.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Menschutkin, *Z. phys. Chem.*, **6**, **41** (1990).
2. Chr. Lassau și C. J. Iungers, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**. 2678.
3. P. Backelmans, M. Gielen și N. Nasielski, *Ind. Chim. Belge*, **29**, 1265 (1964).
4. A. J. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962); *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
5. B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. France*, **1964**, 2069.
6. Ch. Reichardt, ,,Lösungsmittel Effekte in der organischen Chemie", Verlag Chemie, 1969.
7. A. A. Frost și R. G. Pearson, ,,Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim, 1964, p. 114—147.
8. E. S. Amis, ,,Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms", Academic Press, New York, London, 1966.
9. C. K. Ingold, ,,Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press Ithaca, 1969, p. 457—471 și 681—686.
10. E. D. Hughes și C. K. Ingold, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 603, 657 (1941); C. K. Ingold et al, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2043.
11. C. A. Bunton, ,,Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom", Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1963, cap. 4.
12. Y. Pocker, ,,Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon in Non Hydroxylic Solvents", In G. Porter și B. Stevens, ,,Progress in Reaction Kinetics", Pergamon Press, New York, Oxford, London, Paris, vol. 1, p. 215, 1961.
13. S. Winstein și A. H. Fainberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2770 (1956); **79**, 5937 (1957).
14. H. von Halban, *Z. phys. Chem.*, **67**, 129 (1909).
15. E. R. Swart și L. J. Le Roux, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 406.
16. D. R. Hogg și N. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2728 (1956).
17. J. G. Hanna și S. Siggia, *Anal. Chem.*, **37**, 690 (1965); J. E. Dubois și F. Garnier, *Chem. Comm.*, **1968**, 241.
18. H. E. Cox, *J. Chem. Soc.*, **119**, 112 (1921).
19. J. A. Hawkins, *J. Chem. Soc.*, **121**, 1170 (1922); R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5486 (1956); **82**, 1868 (1960).
20. H. Richardson și R. G. Soper, *J. Chem. Soc.*, **1927**, 802; **1929**, 1873.
21. J. A. Christiansen, *Z. Phys. Chem.*, **113**, 35 (1924).
22. J. W. Brönsted, *Z. Phys. Chem.*, **115**, 337 (1925).
23. S. Glasstone, K. J. Laidler și K. Eyring, ,,The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 1941; E. S. Amis, ,,Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms", Academic Press, New York, 1966.
24. J. C. Jungers et al., ,,L'analyse cinetique de la transformation chimique", vol. 2, Technip., Paris, 1968.
25. Chr. Lassau și J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 2678.
26. Y. Drougard și D. Decroocq, *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 2972.
27. G. Berrebi, Teză de doctorat, Louivain, 1970.
28. J. Le Page și J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. France*, **1960**, 525.
29. A. H. Neyens, *Bull. Soc. Chim. France*, **1961**, 719.
30. H. Niclaes și J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. France*, **1962**, 582.
31. Ch. de Woot și L. Sajus, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 1197.
32. A. Persoons și J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 2729.
33. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 51 (1934).
34. S. Glasstone, K. J. Laidler și H. Eyring, ,,The Theory of Rate Processes", McGraw Hill, New York, London, 1941, p. 400—476; K. J. Laidler, ,,Theories of Chemical Reactions Rates", McGraw Hill, New York, London, 1970.
35. K. J. Laidler și H. Eyring, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **39**, 303 (1940).
36. E. Tommila, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 622 (1959).
37. K. J. Laidler și P. A. Landskroener, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 200 (1956).

38. E. D. Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 255.
39. A. A. Frost şi R. G. Pearson, „Kinetik und Mechanism homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim, 1964, p. 114—147.
40. G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **8**, 321 (1931); **10**, 229 (1932).
41. E. S. Amis şi V. K. La Mer, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 905 (1939).
42. E. S. Amis şi J. B. Price, *J. Phys. Chem.*, **47**, 338 (1943).
43. J. Labrid, Teză de doctorat, Louvain, 1962.
44. D. Decroocq, *Ind. Chim. Belge*, **35**, 505 (1970).
45. J. H. Hildebrand şi R. C. Scott, „The Solubility of Nonelectrolytes", Reinhold, New York, 1950, p. 419.
46. M. Richardson şi F. G. Soper, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1973.
47. G. P. Gladişev şi K. M. Ghidov, „Polimerizaţia pri glubokih stepeniah prevraşcenia i metodi ee issledovania, Nauka, Kaz. SSSR, Alma-Ata, 1968.
48. W. I. Bengough şi H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc.*, **219A**, 445 (1959).
49. J. Franck şi E. Rabinovitch, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 120 (1934).
50. R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.*, **18**, 999 (1950).
51. R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2042 (1955); **78**, 5486 (1956).
52. M. Szwarc et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2998 (1961); **90**, 278 (1968).
53. R. K. Lyon şi D. H. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4290 (1961).
54. R. M. Noyes, „Effects of Diffusion Rates on Chemical Kinetics", în G. Porter şi B. Stevens, „Progress in Chemical Kinetics", Pergamon Press, New York, Oxford, London, Paris, 1961, vol. 1, p. 129.
55. A. J. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962); *Uspehi Him.*, **32**, 1270 (1963); *Adv. Org. Chem.*, **5**, 1 (1965); *Adv. Phys. Org. Chem.*, **5**, 173 (1967); *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
56. H. R. McCleary şi L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2254 (1941).
57. W. A. Weaver şi J. D. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 261 (1964).
58. B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. France*, **1964**, 2069; *Uspehi Him.*, **34**, 1227 (1965); F. Madaule-Aubry, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 1456.
59. A. Streitwieser, „Solvolytic Displacement Reactions", McGraw-Hill, New York, San Francisco, Toronto, London, 1962; *Chem. Rev.*, **56**, 571 (1956).
60. E. A. S. Cavell, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4217; E. A. S. Cavell şi J. A. Speed, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1453.
61. E. A. S. Cavell şi J. A. Speed, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 226.
62. J. A. Leary şi M. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4173 (1959).
63. J. J. Delpuech, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2111.
64. F. Madaule-Aubry, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 1456.
65. C. C. Evans şi S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 270.
66. E. R. Swart şi L. J. Roux, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2110.
67. C. A. Krauss, *J. Chem. Educ.*, **35**, 324 (1958).
68. S. Winstein, L. G. Savedoff şi S. Smith, *Tetrahedron Letters*, **1960**, 24.
69. M. Răileanu şi I. Radulian, *Rev. Roumaine Chim.*, **18**, 1005 (1973).
70. H. E. Zaugg et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2895 şi 2903 (1960); *J. Org. Chem.*, **26**, 644 (1961).
71. H. D. Zook et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1258 şi 1386 (1960); *J. Org. Chem.*, **33**, 2222 (1968).
72. E. D. Hughes şi C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 244.
73. E. D. Hughes, C. K. Ingold et al., *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2043.
74. L. P. Hammett, „Physical Organ. Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1940, p. 52.
75. J. Steigmann şi L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2536 (1937).
76. E. Gelles, E. D. Hughes şi C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2918.
77. C. D. Swain şi R. W. Eddy, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2989 (1948).
78. P. D. Bartlett şi I. Pockel, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1585 (1938).
79. P. D. Bartlett şi R. W. Nebel, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1345 (1940).
80. Y. Pocker, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1179.
81. R. F. Hudson şi B. Saville, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4114.
82. D. J. Cram, *Chem. Ing.*, **41**, 92 (1963).
83. D. J. Cram, „Fundamentals of Carbanion Chemistry", Academic Press, New York, London, 1965, p. 32.
84. D. J. Cram et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1734 (1962).
85. D. J. Cram şi R. T. Uyeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4358 (1962).
86. D. J. Cram et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3678 (1961).
87. R. E. Pincock, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1820 (1964); **87**, 1274 (1965).
88. G. E. Zaikov, „Roli sredi v radicalino-ţepnih reaktiah okislenia organiceskih veşcestv", Teză de doctorat, IHF AN SSSR, Moskva, 1968.
89. G. E. Zaikov et al., *Kinet. i Katal.*, **7**, 401 (1966).

90. G. E. Zaikov et al., *Dokladî Akad. Nauk*, **168**, 1096 (1966).
91. G. E. Zaikov, K. Z. Maizus și N. N. Emanuel, *Teor. Exper. Himia*, **3**, 612 (1967).
92. E. T. Denisov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. him. nauk*, **1960**, 53.
93. G. E. Zaikov et al., *Dokladî Akad. Nauk*, **173**, 859 (1967).
94. G. E. Zaikov et al., *Dokladî Akad. Nauk*, **174**, 127 (1967).
95. L. M. Andronov, G. E. Zaikov și Z. K. Maizus, *Jurnal Fiz. Him.*, **41**, 1122 (1967).
96. G. B. Sergheev et al., *Kinetika i Kataliz*, **17**, 1441 (1976).
97. E. A. Lissi și E. Sanhueza, *Rev. Lationoamer. Quim*, **5**, 26 (1974).
98. E. A. Lissi, J. Ogaz și E. Sanhueza, *Rev. Lationoamer. Quim.*, **3**, 183 (1973).
99. R. E. Pincock și T. E. Kiovski, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 51 (1966).
100. T. C. Bruice și A. R. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4104 (1964).
101. G. B. Sergheev, *Uspehi Him.*, **35**, 747 (1966).
102. R. E. Pincock, *Accounts of Chem. Res.*, **2**, 97 (1969).
103. G. B. Sergheev și V. A. Batiuk, *Uspehi Him.*, **45**, 793 (1976).
104. G. B. Sergheev și V. A. Batiuk, „Cryochemistry", Mir Publishers, Moscow, 1981, cap.6 și 8.
105. N. H. Grant, D. E. Clark și H. E. Alburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4476 (1961)
106. N. G. Grant și H. E. Alburn, *Nature*, **212**, 194 (1966).

7. INFLUENȚA SOLVENȚILOR ÎN REACȚIILE DE TITRARE

Dezvoltarea chimiei analitice nu poate fi imaginată fără folosirea solvenților neapoși în reacțiile de titrare [1—25]. Într-adevăr, în raport cu mediul apos solvenții neapoși extind considerabil aria de aplicare și precizia reacțiilor de titrare.

Solvenții neapoși sînt importanți în primul rînd, deoarece ei permit titrarea substanțelor insolubile în mediu apos.

Numeroase substanțe care în apă apar neutre, manifestă proprietăți acido-bazice în solvenți neapoși, putînd fi titrate astfel ca acizi sau ca baze. Acest fapt permite o extindere considerabilă a posibilităților de titrare a substanțelor.

În mediu apos acizii slabi și bazele slabe nu pot fi titrate din cauza hidrolizei, dar astfel de substanțe pot fi titrate cu bune rezultate în solvenți neapoși, fără solvoliză, realizînd o sesizare netă a punctului de echivalență. Astfel, în mediu apos la titrarea unei baze slabe cu un acid tare au loc două reacții:

1) reacția principală dintre baza titrată, B, și acid:

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad (7.1)$$

2) reacția secundară dintre apă, care se comportă ca o bază, și acid:

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ \qquad (7.2)$$

Este evident că reacția principală (7.1) nu se desfășoară cantitativ, deoarece o parte din acid reacționează în paralel cu moleculele apei. Cu cît baza titrată este mai slabă și cu cît dizolvantul ales este mai bazic față de acidul adăugat, cu atît mai mic este gradul de neutralizare a bazei slabe, B. Așa de exemplu, aminele aromatice cu valori $pK_b \simeq 10$, care manifestă proprietăți bazice slabe, nu pot fi titrate cantitativ într-o soluție apoasă.

La folosirea ca solvent a unei substanțe mai puțin bazice decît apa, cum sînt cloroformul, acidul acetic anhidru sau metiletilcetona, reacția (7.1) se desfășoară cantitativ, iar reacția (7.2) într-o măsură foarte mică sau nu are loc. În acest mod, multe baze, care nu sînt titrabile în mediu apos, pot fi titrate cu succes în solvenți aprotici, protogeni, amfiprotici sau în amestecurile lor.

La titrarea unui acid slab cu o bază tare în mediu apos au loc următoarele reacții :

1) reacția principală dintre acidul titrat, HA, și o bază tare, B :

$$HA + B \rightleftharpoons BH^+ + A^- \qquad (7.3)$$

2) reacția secundară dintre apă, care funcționează ca acid, și baza tare :

$$HOH + B \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad (7.4)$$

Se observă că reacția de neutralizare (7.3) nu se desfășoară cantitativ, deoarece o parte din bază reacționează cu moleculele apei. Cu cît acidul de titrat este mai slab și cu cît dizolvantul este mai acid față de soluția bazică adăugată, cu atît reacția (7.3) de neutralizare a acidului slab decurge mai incomplet. Așa de exemplu, acizii slabi cu pK_a (H_2O) $\simeq 10$ nu pot fi titrați cantitativ în soluție apoasă. Dacă se folosesc în acest caz unii solvenți mai puțin acizi decît apa, cum sînt benzenul, etilendiamina sau etanolul, reacția (7.3) se desfășoară cantitativ, iar reacția (7.4) foarte puțin sau nu are loc. În acest mod, mulți acizi care nu pot fi titrați în mediu apos pot fi titrați în solvenți aprotici, protofili, amfiprotici sau în amestecurile lor.

În solvenți neapoși pot fi titrați în trepte unii poliacizi care nu pot fi titrați în apă, deoarece în acest mediu valorile pK_a ale treptelor de disociere sînt foarte apropiate.

De o importanță considerabilă este însă posibilitatea titrării diferențiate (separate) în solvenți neapoși a amestecurilor de acizi sau de baze. Titrarea diferențiată a electroliților dintr-un amestec presupune titrarea completă a unui electrolit înainte de a începe titrarea altui electrolit și

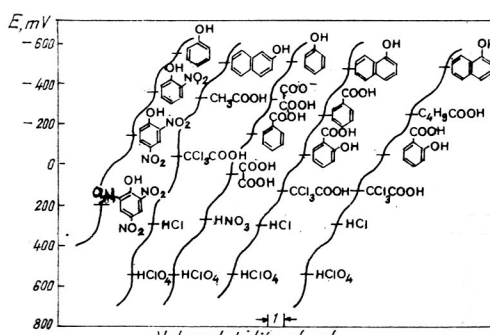


Fig. 7.1. — Curbele de titrare diferențiată a unor amestecuri de acizi și fenoli în soluție de metiletilcetonă.

reprezintă o mare realizare a chimiei analitice. În figura 7.1 sînt prezentate curbele de titrare diferențiată a unor amestecuri de acizi și fenoli din cei mai variați în mediu de metiletilcetonă [20]. Progresele titrării diferen-

țiate în solvenți neapoși sînt atît de mari, încît în prezent se titrează diferențiat cu bune rezultate și amestecuri de izomeri (de exemplu, acid maleic + acid fumaric sau acid ftalic + acid izoftalic + acid tereftalic).

7.1. Rolul solvenților în procesul de nivelare și de diferențiere a tăriei electroliților

Acțiunea de diferențiere a solvenților se manifestă prin faptul că în solvenți diferiți se schimbă raportul între tăria unor electroliți (vezi paragraful 1.4). Așa de exemplu, în tabela 7.1 este prezentată acțiunea de diferențiere a solvenților asupra tăriei acidului benzoic și 2,4-dinitrofenolului [19].

Tabela 7.1. Acțiunea de diferențiere a solvenților asupra tăriei acizilor [19]

pK	Solvent						
	Apă	Formamidă	Acetonitril	Alcool metilic	Alcool etilic	Acetonă + apă 9 : 1	Acetonă
Acid benzoic	4,2	6,23	8,5	9,4	10,13	9,8	11,95
2,4-Dinitrofenol	4,02	4,55	6,6	7,85	8,21	6,45	8,78
ΔpK	0,18	1,68	1,9	1,55	1,92	3,35	3,17

Posibilitatea de diferențiere a tăriei acizilor în diverși solvenți prezintă o importanță practică remarcabilă, deoarece permite titrarea diferențiată a acizilor dintr-un amestec. Se știe că în soluții apoase este posibilă titrarea separată a acizilor pentru care valorile pK_a diferă cu mai mult de patru unități. Folosind solvenți de diferențiere, se pot titra separat în unele cazuri amestecuri de acizi pentru care valorile pK_a diferă în apă numai cu o unitate sau chiar cu mai puțin.

Factorii care determină tăria acizilor și bazelor în soluție sînt caracterul acido-bazic al solventului, capacitatea solventului de a solvata moleculele și ionii electrolitului precum și valoarea constantei sale dielectrice.

Acțiunea de diferențiere a solvenților depinde de proprietățile lor acido-bazice. În solvenți protogeni are loc o diferențiere a tăriei acizilor precum și o scădere a numărului substanțelor care prezintă caracter acid. Așa de exemplu, în mediu de acid formic sau acetic se comportă ca acizi doar acizii minerali, în timp ce acizii carboxilici nu prezintă caracter acid. Dimpotrivă, în solvenți bazici crește numărul substanțelor care prezintă caracter acid; dizolvanții bazici nivelează tăria acizilor și diferențiază tăria bazelor.

Valoarea constantei dielectrice a solventului joacă de asemenea un rol important în diferențierea tăriei electroliților. Într-adevăr, o constantă dielectrică mare defavorizează formarea perechilor de ioni și deplasează echilibrul ionic în favoarea procesului de disociere. Așa de exemplu, în acid acetic, care are o constantă dielectrică mică ($\varepsilon = 6, 13$) acizii minerali sînt diferențiați după tărie, în timp ce în acid formic cu $\varepsilon = 57$ (care este mai puțin bazic decît acidul acetic) acizii minerali sînt bine ionizați [1, 26]. În cazul acizilor monocloracetic ($\varepsilon = 20$), tricloracetic ($\varepsilon = 4,5$) și butiric

($\varepsilon = 2{,}4$) s-a arătat de asemenea că acțiunea lor de diferențiere a electroliților crește odată cu scăderea constantei dielectrice [27, 28].

În procesul de diferențiere a tăriei electroliților, uneori joacă rol mai mare proprietățile acido-bazice ale solvenților, iar alteori constanta dielectrică. Într-adevăr, proprietățile accentuate de diferențiere ale acetonitrilului depind de proprietățile sale acido-bazice reduse, deoarece constanta sa dielectrică este suficient de mare ($\varepsilon = 37{,}5$). La aceleași concluzii se ajunge studiind acțiunea de diferențiere a formamidei ($\varepsilon = 105$) față de acizi, precum și a nitrometanului ($\varepsilon = 35{,}9$) sau a nitrobenzenului ($\varepsilon = 34{,}8$) față de baze.

Dimpotrivă, acțiunea de diferențiere a acidului acetic ($\varepsilon = 6{,}13$) și a piridinei ($\varepsilon = 12{,}3$), care sînt solvenți cu caracter pronunțat protogen, respectiv protofil, este determinată de valorile scăzute ale constantei lor dielectrice.

În concluzie, diferențe mari între caracterul acido-bazic al electroliților și al solventului precum și o constantă dielectrică mare a solventului tind să niveleze tăria electroliților; dimpotrivă, o valoare mică a constantei dielectrice a solventului diferențiază tăria electroliților, deoarece perechile de ioni formate în urma ionizării acestora disociază cu atît mai greu, cu cît este mai mică constanta dielectrică.

Un rol important în diferențierea tăriei electroliților îl are și capacitatea diferită a solvenților de a solvata moleculele și ionii electroliților. Trecînd de la un solvent la altul energiile de solvatare a moleculelor și ionilor electroliților se modifică diferit. Această schimbare este marcantă, cînd se trece de la o grupă naturală de solvenți la alta.

7.1.1. Corelarea valorilor pK de disociere a electroliților în doi solvenți diferiți

Se poate deduce teoretic că între constantele de disociere, K_{disoc}, ale unui acid HA în doi solvenți diferiți, S_1 și S_2, există următoarea relație liniară [1, 22]:

$$pK^{S_1}_{\text{disoc}},\ \text{HA} = B \cdot pK^{S_2}_{\text{disoc}},\ \text{HA} + C \qquad (7.5)$$

în care B și C sînt două constante. Această relație importantă poate fi extinsă la toți electroliții în soluții neapoase și din ea rezultă că dacă se cunosc valorile pK_{disoc} ale electroliților K_1A_1, K_2A_2, K_3A_3, ..., în solventul S_1 și valorile pK_{disoc} a doi electroliți (de exemplu, K_1A_1 și K_2A_2) în solventul S_2, atunci se pot calcula toate valorile pK_{disoc} în solventul S_2 pentru restul celorlalți electroliți. Astfel de calcule se fac atunci cînd electroliții K_3A_3, K_4A_4, ..., sînt slabi în solventul S_2 și din această cauză exactitatea determinării constantelor de disociere, K_{disoc}, este foarte redusă.

În figura 7.2 este prezentată relația între valorile pK_{disoc} ale unor acizi în alcool butilic și alcool metilic [22].

Din forma graficului relației (7.5) se poate vedea ușor care dintre solvenții S_1 și S_2 nivelează sau diferențiază tăria electroliților din soluție, așa cum rezultă din figura 7.3 [22].

În figura 7.3 se observă că, dacă panta dreptei este mai mică de 45° (dreapta II), atunci tăria electroliților se diferențiază în solventul S_2

și se nivelează în solventul S_1. Dimpotrivă, dacă panta dreptei este mai mare de 45°, tăria electroliților se diferențiază în solventul S_1 și se nivelează în solventul S_2 (dreapta III).

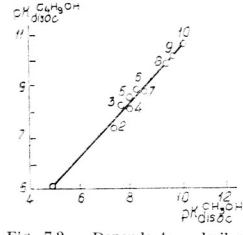


Fig. 7.2. — Dependența valorilor pK_{disoc} ale unor acizi în butanol de valorile pK_{disoc} ale aceloraşi acizi în metanol; (1)-acid picric; (2)-tricloracetic; (3)-dicloracetic; (4)-monocloracetic; (5)-*orto*-nitrobenzoic; (6)-salicilic; (7)-*para*-nitrobenzoic; (8)-*meta*-nitrobenzoic; (9)-benzoic; (10)-acetic.

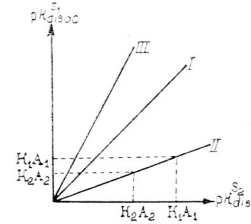


Fig. 7.3. — Tipuri de dependență $pK^{S_1}_{disoc} - pK^{S_2}_{disoc}$.

7.2. Criterii de alegere a solvenților neapoși ca medii de titrare

În general alegerea solventului neapos pentru titrarea substanțelor trebuie să asigure: 1) creșterea solubilității substanței analizate care nu se solvă în apă; 2) trecerea substanței din starea moleculară în cea ionică; 3) schimbarea raportului între tăria acizilor, bazelor și sărurilor, pentru a realiza diferențierea și a putea titra separat fiecare electrolit; 4) frinarea sau reducerea totală a reacțiilor de solvoliză, deoarece acestea împiedică sesizarea corectă a punctului de echivalență în timpul titrării.

În solvenți neapoși pot fi titrați acizii și bazele foarte slabe în apă la a căror titrare în soluții apoase nu se poate realiza un punct final net al titrării din cauza reacției de hidroliză. Astfel, în cazul titrării acidului acetic cu NaOH la punctul de echivalență soluția este alcalină, nu neutră, din cauza hidrolizei acetatului de sodiu rezultat:

$$CH_3COONa + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

În soluție există un exces de anioni de hidroxil, deoarece acidul acetic este foarte puțin disociat. Hidroliza unor substanțe în soluții apoase se datorește în esență disocierii moleculelor de apă.

În mod similar, disocierea proprie a solvenților neapoși provoacă solvoliza unor săruri formate la titrare:

$$CH_3COONa + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + CH_3CH_2O^-$$

De aici rezultă că cu cît disocierea proprie a solventului este mai puternică, respectiv cu cît constanta de autoprotoliză, K_s, este mai mare, cu atît mai intensă este solvoliza. Constantele de autoprotoliză ale solvenților neapoși sînt în numeroase cazuri mai mici decît aceea a apei ($K_s = 10^{-14}$) și de aceea în acești solvenți solvoliza sărurilor este mult diminuată. Constantele de autoprotoliză ale unor solvenți neapoși sînt trecute în tabela 7.2 [19].

Tabela 7.2. Exponenții constantelor de autoprotoliză ale unor solvenți neapoși [19]

Solvenți	pK_s	Solvenți	pK_s
Amoniac	32,52	Formamidă	17,00
Acetonitril	26,50	Propilenglicol	16,76
Hidrazină	24,70	Alcool metilic	16,70
Alcool izopropilic	20,84	Etilenglicol	15,60
Acetonă 9%	20,30	Anhidridă acetică	14,50
Alcool propilic	19,33	Apă	14,00
Etilcelosolv	19,00	*m*-Crezol	13,52
Alcool etilic	18,95	Acid acetic	12,60
Dimetilformamidă	18,00	Acid formic	6,30
Dioxan 70%	17,86	Monoetanolamină	5,14
Dimetilsulfoxid	17,30	Acid sulfuric	3,62

Se știe că saltul pronunțat de pH_s care se observă la punctul de echivalență, cînd se titrează un acid tare cu o bază tare, este determinat de constanta de autoprotoliză a solventului. Într-adevăr, în cazul titrării acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu, în jurul punctului de echivalență putem considera o concentrație de HCl 0,0001 n (pH = 4) sau o concentrație de NaOH 0,0001n (pH = 10) și deci saltul de pH este de 10 — 4 = 6 unități. La titrarea acidului clorhidric cu alcoolat de sodiu în mediu de alcool, în jurul punctului de echivalență putem să ne fixăm la o concentrație HCl 0,0001 n (pH = 4) sau la o concentrație de alcoolat de sodiu 0,0001 n (pH = 16) și deci saltul de pH_s este de 16 — 4 = 12 unități (constanta de autoprotoliză, K_s, a alcoolului este de circa 10^{-20}).

Se constată deci că o valoare mai mică a constantei de autoprotoliză a unui solvent determină o scară mai mare de pH în acest solvent și un salt mai mare de pH în jurul punctului de echivalență în timpul titrării.

În fiecare solvent neapos, întocmai ca și în apă, concentrația ionilor de hidrogen sub formă de ioni de lioniu la punctul de echivalență (de neutralizare) este egală cu rădăcina pătrată din constanta de autoprotoliză a solventului. Ținînd seama, de exemplu, că valorile constantelor de autoprotoliză, K_s, ale apei, alcoolului etilic și acidului acetic au valoarea de 10^{-14}, $10^{-19.5}$ și $10^{-12.6}$, concentrațiile ionilor de hidrogen solvatați la punctul de neutralitate în acești solvenți sînt de 10^{-7}; $1{,}78 \cdot 10^{-10}$ și $5 \cdot 10^{-7}$ ioni—g/l, iar valorile corespunzătoare de pH sînt 7; 9,75 și 6,3.

Știind că sub acțiunea solvenților variază nu numai tăria acizilor și bazelor, dar și raportul între constantele de autoprotoliză, K_s, și constantele de disociere ale acizilor, K_a, sau ale bazelor, K_b, este evident că condițiile de titrare ale acizilor și bazelor pot fi determinate de rapoartele K_s/K_a și K_s/K_b. Dacă valoarea acestor rapoarte scade, condițiile de titrare a electrolitului devin mai bune. Într-adevăr, scăderea acestor rapoarte

înseamnă o valoare mică a constantei de autoprotoliză, K_s, care determină un salt mare de pH la punctul de echivalență și o creștere a gradului de disociere a electrolitului, care se titrează în formă ionică. Așa de exemplu, constanta de aciditate, K_a, a acidului benzoic are valoarea 10^{-4} în apă și $10^{-11.1}$ în DMSO, iar constantele de autoprotoliză, K_s, ale apei și DMSO au corespunzător valorile 10^{-14} și $10^{-33.3}$. În baza acestor date raportul K_s/K_a are valoarea 10^{-10} în apă și $10^{-22.2}$ în DMSO și de aici rezultă că acidul benzoic se titrează în condiții mult mai bune în DMSO.

Solvenții neapoși influențează nu numai valoarea constantei de disociere a acizilor și bazelor; ei modifică de asemenea raportul dintre tăria acizilor sau a bazelor. Acest fapt prezintă importanță considerabilă, deoarece permite titrarea separată a electroliților dintr-un amestec. Posibilitatea titrării diferențiate a amestecului format din doi acizi sau din două baze este determinată de valoarea raportului K_{a_1}/K_{a_2} sau K_{b_1}/K_{b_2} unde $K_{a_1} > K_{a_2}$ și $K_{b_1} > K_{b_2}$. Cu cît sînt mai mari aceste rapoarte, cu atît mai mult crește posibilitatea titrării separate a acizilor și bazelor. Într-adevăr, valorile mari ale raportului K_{a_1}/K_{a_2} în cazul amestecului a doi acizi arată în esență că cele două constante de disociere K_{a_1} și K_{a_2} sînt mult diferențiate, iar acest fapt permite titrarea completă a primului acid pînă începe titrarea celui de-al doilea. Așa de exemplu, tăria relativă (K_{a_1}/K_{a_2}) a acidului clorhidric față de acidul monocloracetic în unii solvenți prezintă următoarele valori:

Solvent	Apă	Etanol	Metiletilcetonă
$K_{HCl}/K_{CH_2ClCOOH}$	631	150 000	10^7

Rezultă din aceste date că acizii clorhidric și monocloracetic pot fi titrați diferențiat din amestec în condiții optime în metiletilcetonă.

În mediu apos raportul K_{a_1}/K_{a_2} trebuie să fie mai mare decît 10^4 pentru a sesiza ușor saltul de pH la punctul de echivalență în cadrul titrării separate a acizilor.

În tabela 7.3 sînt prezentate exemple de substanțe titrate diferențiat în solvenți neapoși împreună cu indicațiile bibliografice corespunzătoare [29—196]. Din studierea bibliografiei rezultă că folosirea solvenților neapoși a dus în ultimii ani la o dezvoltare spectaculoasă a chimiei analitice.

7.3. Titrarea acizilor în solvenți neapoși

Pentru titrarea acizilor slabi și foarte slabi se folosesc de obicei solvenți bazici, cum sînt dietilamina, etilendiamina, butilamina, monoetanolamina, piridina, piperidina, dimetilformamida și alte baze organice.

În etilendiamină anhidră, fenolul și acizii carboxilici slabi se titrează cu bune rezultate [197, 198]. Pentru titrarea acizilor slabi butilamina este însă un solvent mai ieftin și mai accesibil decît etilendiamina [199, 200]. Urmele de apă deranjează mult sesizarea punctului de echivalență la titrarea acizilor în mediu de etilendiamină și butilamină.

Acizii slabi și foarte slabi pot fi titrați cu rezultate excelente în mediu de piridină [197, 201]. În acest solvent cu constantă dielectrică mică (ε =

Tabela 7.3. Exemple de substanțe titrate diferențiat în solvenți neapoși

Substanțe dozate	Solvenți	Titranți	Bibliografie
1. Acizi anorganici și amestecurile lor cu alți acizi	Metanol, etanol, izopropanol, *terț*-butanol și alți alcooli, glicoli, acetonă, metiletilcetonă, ciclohexanonă, acetonitril, dimetilsulfoxid și alții	Soluții neapoase ale hidroxizilor și alcoolaților metalelor alcaline, hidroxizi de tetraalchilamoniu, trietilamină, tetrametilguanidină și alții	[29—46]
2. Acizi mono- și dicarboxilici saturați și anhidridele și cloranhidrele lor	Aceiași ca la poz. 1 + alcool benzilic, etilendiamină, butilamină, dimetilformamidă, piridină, tetrahidrofuran, metilcelosolv, N-metilpirolidonă-2 și alții	Aceiași ca la poz. 1 + ciclohexilamină, piperidină, di- și trietanolamină, izopropilat de potasiu și alții	[47—82]
3. Acizi carboxilici nesaturați	Aceeași ca la poz. 1 + dicloretan, cloroform, dioxan	Aceiași ca la poz. 1 + săruri de mercur (II)	[58, 68, 69, 83—100]
4. Acizi aromatici	Aceiași ca la poz. 1, 2	Aceiași ca la poz. 1, 2	[48, 58, 67, 101—112]
5. Aminoacizi, amide și alți compuși cu azot	Aceiași ca la poz. 1, 3	Aceiași ca la poz. 1, 2 + acetat mercuric-acid acetic, anilină, nitrați de zinc și cupru (II) și alții	[48, 101, 113—128]
6. Acizi sulfonici și alți compuși cu sulf	Aceiași ca la poz. 1, 2 + hexametilfosfortriamidă	Aceiași ca la poz. 1, 2 + 1,3-di-*o*-toliguanidină, morfolină, benzidină, clorură de cupru (II)	[129—137]
7. Fenoli și derivați ai fenolilor	Dimetilsulfoxid, dimetilformamidă, metiletilcetonă, *terț*-butanol, piridină, etilendiamină, metilizobutilcetonă, N-metilpirolidonă-2, acetonitril și alții	Aceiași ca la poz. 1, 2	[48, 53, 138—147]
8. Esteri	Alcooli, cetone, eter de petrol, dietilenglicol, celosolv, tetrahidrofuran, piridină și alții	Aceiași ca la poz. 1, 2 și alții	[148—161]
9. Nitroderivați	Etilendiamină, dimetilformamidă, piridină, metilizobutilcetonă, dimetilsulfoxid, acetonitril, izopropanol și alții	Hidroxizi de tetraalchilamoniu, alcoolați ai metalelor alcaline, hidroxid de potasiu și alții	[162—168]
10. Compuși organici ai siliciului	Acetonă, metiletilcetonă, alcooli, acetonitril, toluen, dimetilformamidă, acid acetic anhidru, piridină, dimetilsulfoxid și alții	Clorură de mercur (II), acetat de plumb (II), nitrat de cadmiu, benzidină, piramidon, α-naftilamină și alții	[169—176]
11. Săruri	De preferință cetone și amestecuri de cetone cu alcooli și cu alți solvenți	De preferință hidroxid de potasiu și compuși ce conțin anioni identici cu ionii de liat ai solventului corespunzător	[177—188]
12. Alte substanțe	Aceiași ca la poz. 1—11	Aceiași ca la poz. 1—11	[189—196]

= 12,5) se poate efectua o titrare diferențiată a amestecurilor de acizi tari și foarte slabi. Folosirea piridinei ca solvent de titrare este limitată de mirosul său foarte neplăcut.

Unul din solvenții slab bazici care permite efectuarea titrării diferențiate a amestecurilor de fenol cu acizi minerali și acizi carboxilici este dimetilformamida [202, 203], însă prezența urmelor de apă deranjează mult și în acest caz rezultatele titrării.

Pentru titrarea acizilor minerali tari pot fi folosiți și solvenți protogeni anhidri, cum sînt acizii formic, acetic, propionic și alții [204, 205]. Întrucît în acești acizi majoritatea acizilor organici nu manifestă proprietăți acide, ei sînt medii favorabile pentru titrarea acizilor tari în amestecuri cu acizii organici. Spre deosebire de acidul formic, în acid acetic cu constantă dielectrică redusă ($\varepsilon = 6{,}18$) este posibilă titrarea diferențiată a acizilor minerali tari. Dacă se adaugă în acid acetic anhidridă acetică în proporție de 10%, se îmbunătățesc mult condițiile unor astfel de titrări.

Alcoolii care sînt substanțe ieftine și accesibile se folosesc frecvent ca medii de titrare a acizilor tari și slabi. În alcoolii inferiori se titrează bine amestecurile de acizi minerali [206,207]. În alcoolii izopropilic, izobutilic și *terț*-butilic se titrează amestecurile de acizi carboxilici cu fenoli [208, 209] precum și amestecurile de acizi dicarboxilici [69]. În tabela 7.4 este prezentată diferențierea valorilor pK_1 și pK_2 corespunzătoare celor două trepte de disociere a acizilor dicarboxilici în unii alcooli [210].

Tabela 7.4. Valorile pK_1 și pK_2 ale acizilor dicarboxilici în unii alcooli [210]

Acid	Izopropanol		Izobutanol		*sec*-Butanol		*terț*-Butanol	
	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2
Oxalic	6,48	10,73	7,39	13,24	—	—	9,72	15,62
Malonic	6,98	12,70	8,21	14,66	8,78	16,10	10,06	18,38
Succinic	9,16	12,63	10,89	14,55	11,60	15,56	12,92	16,85
Glutaric	9,35	12,27	11,27	13,98	12,04	14,67	13,21	15,92
Adipic	9,25	12,30	10,02	14,04	12,14	14,77	13,39	15,97
Pimelic	9,66	12,31	11,70	14,06	12,22	14,76	13,59	16,13
Azelainic	9,68	12,33	11,81	14,11	12,25	14,82	13,68	16,23
Sebacic	9,45	12,21	11,41	13,87	12,09	14,54	13,68	16,29

Alcoolul *terț*-butilic este un mediu de reacție excelent pentru titrarea acizilor foarte slabi [208, 211], întrucît el are o aciditate mai redusă în raport cu alcoolii inferiori. În alcool *terț*-butilic se titrează diferențiat amestecurile tetracomponente ale acizilor tari și slabi (de exemplu, acid picric + 2,4-dinitrofenol + *o*-nitrofenol + fenol).

Ca medii de titrare a acizilor se folosesc mult și cetonele. Într-adevăr, acetona, metiletilcetona și metilizobutilcetona, avînd constantele dielectrice reduse și constante de autoprotoliză, K_s, mici, sînt foarte buni solvenți de diferențiere. În mediul acestor cetone se pot titra diferențiat chiar și amestecurile hexacomponente ale acizilor tari, slabi și foarte slabi [33, 52], așa cum se indică în figura 7.4. În figură, ultima curbă din dreapta indică titrarea separată din amestec a acizilor percloric, picric, tricloracetic, salicilic, butiric și a α-naftolului. Pe curba din mijloc se observă că între al doilea și al treilea salt de potențial se titrează acidul oxalic în prima treaptă, iar între al patrulea și al cincilea salt de potențial se titrează același acid

în a doua treaptă. Între cele două trepte de titrare ale acidului oxalic se titrează acidul benzoic, care este de tărie intermediară. Se constată astfel, după cum era de aşteptat, că acizii dicarboxilici se comportă în solvenţi neapoşi ca amestecuri a doi acizi de tărie diferită, putind fi titraţi în două trepte.

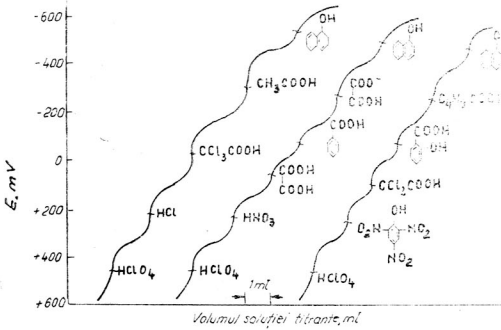


Fig. 7.4. — Curbele de titrare potenţiometrică a amestecurilor de acizi mediu de metiletilcetonă cu o soluţie benzen-metanolică de $(C_2H_5)_4NOH$ 0,1 N.

În mediu de metiletilcetonă se poate titra diferenţiat şi amestecul unor acizi dicarboxilici aromatici izomeri, cum sînt acizii ftalic, izoftalic şi tereftalic [106].

Cetonele aromatice, cum sînt acetofenona şi metilbenzilcetona, fiind mai acide decît cetonele alifatice, au proprietăţi de diferenţiere mai slabe în raport cu acestea din urmă.

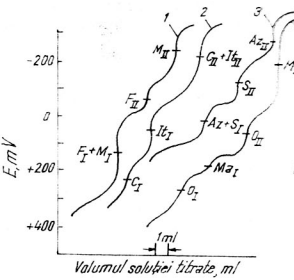


Fig. 7.5. — Curbele de titrare potenţionetrică a amestecurilor de acizi dicarboxilici în mediu de acetonitril cu soluţie alcoolică de KOH 0,1 N: (1)-maleic (M) + fumaric (F); (2)-citraconic (C) + itaconic (It) (în amestec de cloroform-acetonitril (4 : 1)); (3)-azelaic (Az) + sebacic (S); (4)-oxalic (O) + malonic (Ma). (I şi II se referă la neutralizarea celor două grupări carboxilice).

Un bun solvent de diferenţiere este şi acetonitrilul [197, 211, 212]; în acest solvent se titrează bine acizii minerali şi organici precum şi amestecurile lor. În figura 7.5 sînt prezentate curbele de titrare potenţiometrică a amestecurilor de acizi dicarboxilici în acetonitril [19].

Dimetilsulfoxidul [197, 213] dizolvă foarte bine numeroase substanțe organice și are aceleași proprietăți de diferențiere ca și dimetilformamida. În acest solvent se pot titra amestecuri de acizi tari și slabi.

Tetrametilguanidina [214, 215] se folosește cu succes la titrarea potențiometrică a fenolilor și prezintă avantajul că poate fi utilizată fără o purificare prealabilă.

Tabela 7.5. Amestecuri de solvenți pentru titrarea acizilor [5]

Amestec de solvenți
Acetonă — alcool butilic
Acetonă — piridină
Benzen — alcool izopropilic
Benzen — piridină
Benzen — alcool metilic
Clorbenzen — eter
Clorbenzen — alcool metilic
Cloroform — dimetilformamidă
Cloroform — polietilenglicol
1,4-Dioxan — alcool butilic
Etilenglicol — acetonă
Eter de petrol ușor volatil — alcool izopropilic
Toluen — alcool izopropilic

Dintre solvenții aprotici se mai utilizează frecvent ca medii de titrare pentru acizi cloroformul [33] și benzenul [216, 217]. În acești solvenți se pot titra acizii tari, slabi și foarte slabi precum și amestecurile acestora.

În unele cazuri se preferă ca medii de titrare a acizilor amestecuri de solvenți. Într-adevăr, amestecurile de solvenți solvă mai bine substanțele de titrat și produșii de reacție care se formează în timpul titrării. Așa de exemplu, la dozarea acidului benzoic cu metilat de potasiu în benzen apare un precipitat gelatinos care nu se formează dacă se adaugă inițial la benzen alcool metilic sau izopropilic.

Capacitatea de solvatare a solvenților prea acizi sau prea bazici poate fi combinată cu proprietățile adecvate ale solvenților inerți sau de diferențiere, putind realiza o schimbare mai netă a culorii indicatorului sau un salt de potențial mai mare. Solvenții care prezintă capacitate de nivelare pot deveni solvenți de diferențiere în amestec cu solvenți inerți în proporție de 1 : 1 pînă la 1 : 20. Exemple de amestecuri de solvenți folosite la titrarea acizilor sînt prezentate în tabela 7.5 [5].

Titrarea acizilor în solvenți neapoși se face cu baze anorganice (KOH, NaOH) [218], acetați ai metalelor alcaline [219], alcoolați ai metalelor alcaline [220, 221], hidroxid de tetraetilamoniu [222], etc. Soluțiile bazelor titrante se prepară de obicei în solvenții care formează mediile de titrare corespunzătoare.

7.4. Titrarea bazelor în solvenți neapoși

Titrarea bazelor slabe în soluții apoase poate fi realizată în solvenți protogeni, cum sînt acizii formic, acetic și propionic.

În acidul formic se titrează bazele foarte slabe [223, 224], care nu pot fi titrate în acid acetic. Limitarea acidului formic ca mediu de titrare este determinată de valoarea mare a constantei sale de autoprotoliză ($K_s = 10^{-6}$), care corespunde la o scară de pH de numai 6 unități. Îmbunătățirea condițiilor de titrare se realizează prin folosirea amestecurilor de acid formic și acid acetic în proporții care micșorează mult constanta de autoprotoliză, dar păstrează capacitatea acidului formic de a accentua proprietățile bazice ale substanțelor titrate [225]. Adaosul de nitrometan, anhidridă acetică și dioxan [226, 227] determină o îmbunătățire a condițiilor de titrare în acid formic.

Bazele slabe pot fi titrate cu bune rezultate în mediu de acid acetic anhidru [228—230]. Dacă se adaugă în acid acetic hidrocarburi, derivați halogenați ai acestora sau dioxan, punctul final al titrării este mult mai net [231, 232], deoarece scade constanta de autoprotoliză a mediului.

În acid acetic se titrează diferențiat bazele care în mediu apos au valori pK_b în intervalul 10—14. Într-adevăr, în acid acetic s-au titrat diferențiat amestecuri formate din două, trei și patru baze [230, 233]. În figura 7.6 sînt prezentate curbele de titrare conductometrică ale unor amestecuri de baze tricomponente [230].

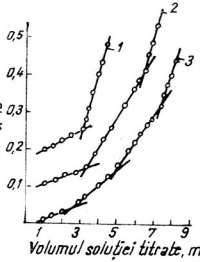


Fig. 7.6. — Curbele de titrare conductometrică cu acid percloric a bazelor și amestecurilor lor în mediu de acid acetic: (1)-difenilamină; (2)-dietilamină + difenilamină; (3)-dietilamină + *p*-nitroanilină + urec.

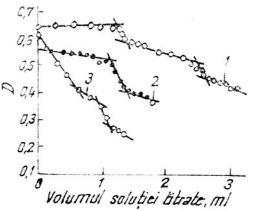


Fig. 7.7. — Curbele de titrare spectrofotometrică a amestecului de baze cu soluție de acid percloric: (1)-*o*-toluidină + 4-nitro-*o*-toluidină + 5-nitro-*o*-toluidină + 3-nitro-*o*-toluidină în mediu de acid acetic; (2)-2-nitro-*p*-toluidină + 3-nitro-*p*-toluidină în mediu de acid acetic + acetonă (1 : 4); (3)-amestecul de *m*-, *p*- și *o*-nitroanilină în mediu de acid acetic și acetonă (1 : 4).

S-a stabilit că amestecurile alchil-, nitro-, nitrozo- și halogenderivaților anilinei pot fi titrate diferențiat, dacă diferența dintre valorile pK_b ale acestor compuși în apă este de numai 0,8—1,5 unități [228, 229]. Amestecurile bi-, tri- și tetracomponente ale anilinei și nitroderivaților ei, orto- și paratoluidinei și nitroderivaților lor precum și ale nitroderivaților *o*-anisidinei pot fi titrate diferențiat [228, 234] prin metoda spectrofotometrică în acid acetic sau în amestec de acid acetic și acetonă (fig. 7.7).

Pentru titrarea bazelor se folosesc uneori amestecurile acidului acetic cu anhidridă acetică [235, 236], care micșorează constanta de autoprotoliză a mediului de titrare. Anhidrida acetică pură se folosește ca solvent de diferențiere la titrarea separată a aminelor, sulfoxizilor și amidelor [254].

Acidul propionic se folosește mult mai puțin ca solvent pentru titrarea bazelor [237, 238].

La titrarea bazelor în mediu de cetone și acetonitril [239, 240] care sînt solvenți cu constante de autoprotoliză mici, se observă puncte finale ale titrării mai nete decît în mediu acid. În mediu de cetone și acetonitril pot fi titrate diferențiat amestecurile policomponente ale bazelor tari și slabe care aparțin la diverse grupe de substanțe naturale [241, 242].

La titrarea aminelor în mediu de alcooli, punctele finale ale titrării sînt mai puțin nete decît la titrarea lor în cetone sau acetonitril [241, 242].

Nitrobenzenul și nitrometanul prezintă proprietăți de diferențiere foarte bune la titrarea bazelor slabe. În nitrobenzen se pot titra separat amestecuri de baze ale căror valori $pK_b(H_2O)$ diferă cu o unitate, iar în

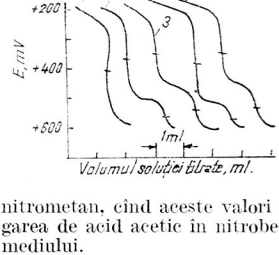


Fig. 7.8. — Curbele de titrare potențiometrică cu acid percloric 0,1 N a izomerilor fenilendiaminei și amestecurilor binare în mediu de cloroform și acetonitril (4 : 1):
(1)-*o*-fenilendiamină; (2)-*m*-fenilendiamină; (3)-*p*-fenilendiamină; (4)-*o*- și *m*-fenilendiamină; (5)-*o*- și *p*-fenilendiamină.

nitrometan, cînd aceste valori diferă cu numai 0,27 unități [243]. Adăugarea de acid acetic în nitrobenzen mărește capacitatea de diferențiere a mediului.

Dintre solvenții aprotici pot fi folosiți ca medii de titrare a bazelor benzenul, cloroformul, dicloretanul și alții [244—246].

Amestecurile de solvenți bi- sau tricomponente permit uneori titrarea diferențiată a bazelor cu rezultate excelente. Asemenea rezultate se obțin, de exemplu, la titrarea izomerilor fenilendiaminei cu bazicitate apropiată în amestecuri de benzen-acetonitril, benzen-metiletilcetonă, cloroform-acetonitril sau cloroform-metiletilcetonă [242, 247]. În figura 7.8 sînt prezentate curbele de titrare potențiometrică a izomerilor fenilendiaminei și a amestecurilor binare ale acestor izomeri în mediu de cloroform-acetonitril (4 : 1).

În amestecuri de solvenți care conțin un solvent cu constantă dielectrică mică (benzen sau cloroform) și un solvent aprotic dipolar (metiletilcetonă sau acetonitril) diferă puțin numai bazicitatea celei de-a doua grupări aminice din moleculele izomerilor fenilendiaminei, iar acest fapt permite titrarea separată a izomerilor menționați.

În tabela 7.6 sînt prezentate diferite amestecuri de solvenți binare sau ternare folosite frecvent ca medii de titrare a bazelor [5].

Titrarea bazelor în solvenți neapoși se face în mod obișnuit cu $HClO_4$ dizolvat în același solvent care servește ca mediu de titrare, iar punctul de echivalență este sesizat prin metoda conductometrică, potențiometrică sau spectrofotometrică. Erorile relative de titrare sînt de $\pm 1—4\%$.

7.5. Titrarea sărurilor în solvenți neapoși

În funcție de natura solventului, o sare oarecare poate fi un electrolit tare sau slab și poate manifesta proprietăți acide sau bazice.

În solvenți protofili (etilendiamină, dimetilformamidă etc.) și amfiprotici (cetone, alcooli etc.) unele săruri manifestă proprietăți acide și pot fi titrate ca acizi [3]. Din această categorie fac parte unele săruri anorganice, cum sînt clorurile, bromurile, iodurile, sulfații, percloratii metale-

lor mono-, di-, tri- și tetravalente. Sărurile bazelor organice pot fi titrate ca acizi în etilendiamină, dimetilformamidă și piridină [248]. Așa de exemplu, picrații aminelor au fost titrați în piridină cu o soluție benzen-metanolică de NaOH [249].

Tabela 7.6. Amestecuri de solvenți folosite pentru titrarea bazelor [5]

Amestec de solvenți
Acid acetic — anhidridă acetică
Acid acetic — acetonă
Acid acetic — benzen
Acid acetic — tetraclorură de carbon
Acid acetic — clorbenzen
Acid acetic — cloroform
Acid acetic — ciclohexan
Acid acetic — dicloretan
Acid acetic — dioxan
Acid acetic — dioxan — anhidridă acetică
Acid acetic — dioxan — nitrometan
Acid acetic — etilenglicol
Acid acetic — nitrometan
Anhidridă acetică — acid formic
Anhidridă acetică — nitrobenzen
Anhidridă acetică — nitrometan
Acetonă — fenol
Acetonitril — cloroform — fenol
Benzen — acid acetic
Benzen — anhidridă acetică
Benzen — cloroform
Benzen — cloroform — anhidridă acetică
Benzen — nitrobenzen — acid acetic
Benzen — nitrobenzen — acid tricloracetic
Benzen — nitrometan
Tetraclorură de carbon — fenol
Cloroform — acid acetic
Cloroform — alcool izopropilic
Cloroform — alcool izopropilic — fenol
m-Crezol — acetonitril
Ester acetilacetic — acid acetic
Etilenglicol — fenol
Hexan — acetonă
Nitrobenzen — alcool metilic
Nitrobenzen — xilen
Nitrobenzen — benzen — acid formic
Acid propionic — clorbenzen — anhidridă propionică

Unele săruri anorganice dizolvate în solvenți protogeni (acizi organici, glicoli etc.) sau amfiprotici (alcooli, cetone, nitrili) prezintă proprietăți bazice și se titrează ca baze [250]. Printre aceste săruri figurează clorurile, bromurile, iodurile, azotații de litiu, potasiu și alte metale. Sărurile acizilor organici monobazici de litiu, sodiu, calciu, zinc, cobalt etc., se titrează bine ca baze în acid acetic și în anhidridă acetică [251]. Sărurile acizilor organici polibazici (oxalic, tartric etc.) se titrează ca baze în acid acetic [252].

Solvenții neapoși de diferențiere permit titrarea separată a amestecurilor de săruri [253].

Un amestec de două săruri poate fi titrat în mediu de acid acetic-cloroform (1 : 10) ca un amestec de baze de tărie diferită. Astfel, se titrează separat amestecurile bicomponente ale sărurilor care conțin acetat de potasiu sau amoniu și acetați de litiu, sodiu, calciu [231].

BIBLIOGRAFIE

1. N. A. Izmailov, „Elektrohimia rastvorov", Izd. Himia, Moskva, 1966.
2. J. S. Fritz, „Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents", Ohio, Columbus, 1952.
3. Ş. R. Palith, N. N. Das și G. R. Somaiadjulu, „Nevodnoe titrovanie", Goshimizdat, 1958.
4. I. M. Kolthoff, P. I. Elving și E. B. Sandell, „Treatise on Analytical Chemistry", New York, 1959.
5. I. Gyenes, „Titration in Nonaqueous Media", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.
6. J. Kucharsky și L. Safaric, „Titration in Nonaqueous Solvents", Amsterdam—London—New York, 1964.
7. W. Huber, „Titration in nichtwässrigen Lösungsmitteln", Frankfurt am Main., Akademische Verlagsgesellschaft, 1964.
8. R. G. Bates, „Determination of pH, Theory and Practice", New York—London—Sidney, 1964.
9. E. J. King, „Acid-Base Equilibria", 1965.
10. G. Charlot, „Metodî analiticeskoi himii", Izd. Himia, Moskva, 1965.
11. L. Meites, „Handbook of Analytical Chemistry", New York, 1963.
12. M. R. F. Ashworth, „Titrimetric Organic Analysis", New York, 1964.
13. F. Kritcifild, „Analiz osnovih funkționalnîh grupp v organiceskih soedineniah", Izd. Mir, Moskva, 1965.
14. T. C. Waddington, „Nonaqueous Solvent Systems", London, Academic Press, 1965.
15. G. A. Laittinen, „Himiceskii analiz", Izd. Himia, 1966.
16. A. P. Kreșov, L. N. Bikova, N. A. Kazarian și N. S. Aldarova, *Uspehi Him.*, **31**, 490 (1962).
17. C. A. Streuli, *Analyt. Chem.*, **34**, 202R (1962); **36**, 363R (1964).
18. G. A. Harlow, *Analyt. Chem.*, **38**, 485R (1966).
19. A. P. Kreșkov, L. N. Bikova și N. A. Kazarian, „Kislotno-osnovnoe titrovanie v nevodnîh rastvorah", Izd. Himia, Moskva, 1967, cap. 2, 4—6.
20. A. P. Kreșkov, „Analiticeskaia himia nevodnîh rastvorov", Izd. Himia, Moskva, 1982, cap. 4—8, 10.
21. N. A. Izmailov, „Elektrohimia rastvorov", Izd. Himia, Moskva, 1976.
22. Iu. Ia. Fialkov, A. N. Jitomirski și Iu. A. Tarasenko, „Fiziceskaia himia nevodnîh rastvorov", Izd. Himia, Leningrad, 1973, cap. 9.
23. J. J. Lagovski (Editor), „The Chemistry of Non-Aqueous Solvents", vol. 1—4, New York, 1966—1976.
24. I. M. Kolthoff, „Acid-Base Reactions in Non-Aqueous Solvents, Anal. Chem.", Essays in Memory of Anders Ringbom, edited by E. Wänninen, New York, 1977, p. 1—21.
25. A. P. Kreșkov, „Osnovi analiticeskoi himii", Izd. Himia, Moskva, 1976, v. 2.
26. L. P. Hammett și N. Dietz Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4795 (1930); **54**, 4223, 4239 (1932).
27. A. M. Șkodin, N. A. Izmailov și N. P. Dziuba, *Ukr. Him. Jurnal*, **20**, 595 (1954).
28. A. M. Șkodin și L. I. Kurkuzaki, *Tr. in-ta himii HGU*, **15**, 5 (1956).
29. S. R. Palith, M. N. Das și R. R. Somaiadjulu, „Nevdnoe titrovanie", Goshimizdat, Moskva, 1958, p. 192.
30. A. P. Kreșkov et al., *Uspehi Him.*, **31**, 490 (1962); **37**, 677 (1968).
31. A. P. Kreșkov et al., *Zav. Lab.*, **34**, 533 (1968).
32. E. A. Khreish și D. F. Boltz. *Microchim. Acta*, **1970**, 1174.
33. A. P. Kreșkov, L. N. Bikova și N. A. Kazarian, *Jurnal Priklad. Him.*, **35**, 1575 (1962).
34. A. P. Kreșkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **20**, 492 (1965).
35. A. P. Kreșkov, G. P. Svistunova și V. D. Matveev, *Jurnal Analit. Him.*, **21**, 1481 (1966).
36. A. P. Kreșkov și I. I. Kudreiko, *Zav. Lab.*, **34**, 1291 (1968).
37. A. P. Kreșkov și G. P. Svistunova, *Jurnal Analit. Him.*, **24**, 321 (1969).
38. T. V. Kurakina și N. M. Popova, *Zav. Lab.*, **41**, 17 (1975).
39. R. T. Savelianova și V. P. Savelianov, *Jurnal Analit. Him.*, **31**, 2056 (1976).
40. P. Ia. Iakovlev et al., *Jurnal Analit. Him.*, **30**, 1544 (1975).
41. R. F. Pape și N. Prosteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **27**, 344 (1976).
42. L. Ia. Poliak și N. G. Ceișvili, *Zav. Lab.*, **39**, 134 (1973).
43. N. I. Denisova și A. A. Golubeva, *Jurnal Analit. Him.*, **27**, 122 (1972).

44. A. D. Igoşev, V. N. Lukaşenov şi N. N. Krotov, *Zav. Lab.*, **39**, 155 (1973).
45. M. Bos şi E. A. M. F. Dahmen, Anal. *Chim. Acta*, **57**, 361 (1971).
46. J. Bercik, Z. Hladky şi M. Cakrt, *Z. Anal. Chem.*, **261**, 113 (1972).
47. V. V. Kuznețov, O. L. Samorukova şi L. P. Senețkaia, *Jurnal Analit. Him.*, **34**, 495 (1979)
48. M. R. Eshworth, „Titrimetriceskie metodi analiza organiceskih soedinenii", Izd. Himia, Moskva, 1968, vol. 1; 1972, vol. 2.
49. R. H. Cundiff şi P. C. Marcunas, *Anal. Chem.*, **30**, 1447 (1958).
50. A. P. Kreşkov, N. A. Kazarian şi K. N. Şulunova, *Jurnal Analit. Him.*, **23**, 1199 (1968).
51. D. B. Bruss şi G. E. A. Wyld, *Anol. Chem.*, **29**, 232 (1957).
52. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **16**, 129 (1961).
53. A. A. Izineev et al., *Izv. AN SSSR, Ser. him.*, **1963**, 2019.
54. A. P. Kreşkov şi L. G. Iarmakovskaia, *Jurnal Analit. Him.*, **29**, 572 (1974).
55. A. P. Kreşkov şi I. I. Kudreiko, *Jurnal Analit. Him.*, **24**, 1300 (1969).
56. C. E. Champion şi D. G. Buch, *Anal. Chem.*, **45**, 640 (1973).
57. B. P. Ersov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **11**, 139 (1956).
58. N. Van Meurs şi E. A. M. F. Dahmen, *Anal. Chim. Acta*, **19**, 64 (1958).
59. H. V. Malmstadt şi D. A. Vassallo, *Anal. Chem.*, **31**, 862 (1959).
60. G. A. Harlow şi G. E. A. Wyld, *Anal. Chem.*, **30**, 69 (1958).
61. A. P. Kreşkov şi I. F. Kolosova, *Jurnal Analit. Him.*, **26**, 1234 (1970).
62. A. P. Kreşkov, L. N. Bikova şi N. A. Mhitarian, *DAN SSSR*, **132**, 1090 (1960).
63. A. P. Kreşkov et al., *Zav. Lab.*, **32**, 285 (1966).
64. L. Bark şi P. Bate, *Analyst*, **97**, 783 (1972).
65. J. E. Taphorn, C. M. Davies şi J. A. Caruso, *Talanta*, **22**, 611 (1975).
66. I. M. Korenman şi I. A. Guriev, *Jurnal Analit. Him.*, **30**, 1898 (1975).
67. W. J. Scott şi G. Svehla, *Analyst*, **96**, 785 (1971).
68. A. P. Kreşkov et al., *Lakokrasocin. mater. i ih prim.*, **1963**, 50.
69. A. P. Kreşkov, L. N. Bikova şi N. T. Smolova, *Jurnal Analit. Him.*, **19**, 156 (1964).
70. A. P. Kreşkov şi N. T. Smolova, *Lakokrasocin. mater. i ih prim.*, **1967**, 48.
71. N. T. Smolova et al., *Him. i Him. Tehnol.*, **18**, 1556 (1975).
72. C. A. Lucchesi et al., *Anal. Chem.*, **46**, 1331 (1974).
73. I. A. Guriev, I. M. Korenman şi A. V. Lapina, *Zav. Lab.*, **42**, 918 (1976).
74. V. P. Tauşkauov, A. A. Blohin şi I. A. Kuzin, *Jurnal Priklad. Him.*, **49**, 1585 (1976).
75. H. U. Usmanov et al., *DAN Uz. SSR*, **1973**, 31.
76. J. E. Waltz şi G. B. Taylor, *Anal. Chem.*, **19**, 448 (1947).
77. R. A. Glenn şi E. D. Olleman, *Anal. Chem.*, **26**, 350 (1954).
78. A. Patchornik şi S. E. Rogozinski, *Anal. Chem.*, **31**, 985 (1959).
79. J. Minezewski şi A. Hojnacka, *Chem. Anal., (PRL)*, **4**, 89 (1959).
80. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **14**, 529 (1959).
81. A. P. Kreşkov, L. N. Bikova şi O. F. Kirillova, *Jurnal Analit. Him.*, **20**, 840 (1965).
82. A. P. Kreşkov et al., *Lakokrasocin. mater. i ih prim.*, **1965**, 58.
83. S. Siggia şi N. A. Floramo, *Anal. Chem.*, **25**, 797 (1953).
84. E. R. Garett şi R. L. Guile, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4533 (1951).
85. G. Narsimhan şi S. A. Saletore, *Anal. Chem.*, **23**, 1315 (1951).
86. D. P. Stognuşko et al., *Jurnal Analit. Him.*, **30**, 1142 (1975).
87. A. P. Kreşkov, L. N. Baliatinskaia şi S. M. Cesnokova, *Jurnal Analit. Him.*, **29**, 372 (1974).
88. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **26**, 2013 (1971).
89. A. P. Kreşkov et al., *Plastmassî*, **1972**, 69.
90. A. P. Kreşkov et al., *Plastmassî*, **1965**, 52.
91. A. P. Kreşkov şi L. N. Baliatinskaia, *Kauciuk i rezina*, **1965**, 55.
92. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **28**, 1571 (1973).
93. A. P. Kreşkov et al., *Plastmassî*, **1962**, 51.
94. A. P. Kreşkov şi L. N. Baliatinskaia, *Zav. Lab.*, **32**, 141 (1966).
95. A. P. Kreşkov et al., *Plastmassî*, **1967**, 63.
96. A. P. Kreşkov et al., *Neftehimia*, **6**, 329 (1966).
97. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **19**, 1025 (1964).
98. A. P. Kreşkov şi L. N. Baliatinskaia, *Plasmassî*, **1969**, 62.
99. A. P. Kreşkov et al., *Plastmassî*, **1970**, 64.
100. A. Bledzki şi A. Kwasek, *Chem. Analit. (PRL)*, **20**, 185 (1975).
101. R. H. Cundiff şi P. C. Markunas, *Anal. Chem.*, **28**, 792 (1956).
102. G. Culp şi J. A. Caruso, *Anal. Chem.*, **41**, 1329 (1969).
103. J. A. Dean şi C. Cain, *Anal. Chem.*, **27**, 212 (1955).
104. A. I. Vasiutinski et al., *Jurnal Analit. Him.*, **25**, 2249 (1970).
105. V. B. Korciaghin et al., *Him. Farm. Jurnal*, **7**, 57 (1973).
106. A. P. Kreşkov et al., *Plastmassi*, **1964**, 49.
107. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **10**, 1293 (1964).

108. A. P. Kreşkov şi L. A. Tunovski, *Jurnal Analit. Him.*, **21**, 606 (1966).
109. A. P. Kreşkov et al., *Him. i Him. Tehnol.*, **9**, 72 (1966).
110. M. Haftendorn şi D. Lorenz, *Z. Phys. Chem. (DDR)*, **255**, (5) p. 1009.
111. A. Kahulkova, *Electroisol. a Kabl. Techn.*, **28**, 88 (1975) (slov.).
112. G. A. Schwartz şi B. J. Barker, *Talanta*, **22**, 773 (1975).
113. E. Sell şi D. Rajzer, *Chem. Anal. (PRL)*, **21**, 933 (1976).
114. M. L. Moss, I. N. Elliot şi R. T. Hall, *Anal. Chem.*, **20**, 784 (1948).
115. A. P. Kreşkov et al., *DAN SSSR*, **169**, 1093 (1966).
116. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **25**, 1392 (1970).
117. A. Ia. Veveris şi U. Ia. Mixtais, Certificat de autor (U.R.S.S.), nr. 499529 (1976).
118. A. R. Axenova şi B. M. Bulighin, *Jurnal Analit. Him.*, **30**, 569 (1975).
119. E. A. Emelin et al., *Zav. Lab.*, **37**, 1185 (1971).
120. L. N. Muzerovski et al., *Him i Him. Tehnol.*, **15**, 1034 (1972).
121. I. Dick şi D. Parvu, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 1020 (1974).
122. L. S. Belenkaia şi G. P. Tihomirova, *Zav. Lab.*, **37**, 907 (1971).
123. A. P. Kreşkov, L. P. Senetkaia şi T. M. Koşevaia, *Jurnal Analit. Him.*, **28**, 2238 (1973).
124. A. P. Kreşkov et al. *Plastmassi*, **1968**, 52.
125. G. Willems, O. Peters şi C. De Ranter, *Analyst*, **1976**, 47.
126. I. Dick şi D. Parvu, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 1020 (1974).
127. V. V. Rublev, L. K. Makarova şi S. V. Suhanov, *Jurnal Analit. Him.*, **30**, 1801 (1975).
128. N. A. El-Rabbat şi A. A. Abou-Ouf (Egypt) *J. Pharm. Sci.*, **15**, 277 (1974).
129. B. B. Prasad şi T. B. Singh, *Chem. Analit., (PRL)*, **24**, 139 (1979).
130. A. P. Kreşkov et al., *Trudi MHTI Mendeleev*, **1968**, 273.
131. E. A. Gribova şi E. S. Levin, *Zav. Lab.*, **24**, 1356 (1958).
132. M. N. Das şi D. Mukhrjee, *Anal. Chem.*, **31**, 233 (1959).
133. A. P. Kreşkov şi L. N. Baliatinskaia, *Jurnal Analit. Him.*, **24**, 1332 (1969).
134. N. S. Aldarova, B. Ia. Erişev şi B. B. Tanganov, „Problemî analiticeskoi himii", vol. **1**, Izd. Nauka, Moskva, 1970, p. 114—118.
135. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **25**, 362 (1970).
136. V. P. Kojenkov et al., *Zav. Lab.*, **37**, 781 (1971).
137. K. V. Krishna, *Talanta*, **22**, 920 (1975).
138. C. A. Streuli, *Anal. Chem.*, **32**, 407 (1960).
139. G. M. Halpern, Ia. A. Gurevici şi N. F. Kriucikova, *Jurnal Analit. Him.*, **25**, 1819 (1970).
140. A. P. Kreşkov, Ia. A. Gurevici şi G. M. Halpern, *Jurnal Analit. Him.*, **28**, 2440 (1973).
141. G. A. Harkow, C. M. Noble şi G. E. A. Wyld, *Anal. Chem.*, **28**, 784 (1956).
142. D. B. Bruss şi G. A. Harlow, *Anal. Chem.*, **30**, 1836 (1958).
143. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **28**, 152 (1973).
144. A. P. Kreşkov şi L. N. Baliatinskaia, *Lakokrasocin. mater. i ih prim.*, **1969**, 62.
145. M. M. Fialko et al., *Jurnal Analit. Him.*, **25**, 1648 (1970).
146. S. Kaufman, *Anal. Chem.*, **47**, 494 (1975).
147. R. W. McKinney şi C. A. Reynolds, *Talanta*, **1**, 46 (1958).
148. W. E. Shaefer şi W. J. Balling, *Anal. Chem.*, **23**, 1126 (1951).
149. H. M. Perry şi T. F. West, *Analyst*, **67**, 152 (1942).
150. A. Ia. Drinberg et al., *Zav. Lab.*, **23**, 26 (1957).
151. A. P. Kreşkov et al., *Plastmassi*, **1969**, 60.
152. A. P. Kreşkov et al., *Him. i Him. Tehnol.*, **16**, 527 (1973).
153. A. P. Kreşkov, N. A. Kazarian şi K. N. Şulunova, *Jurnal Analit. Him.*, **27**, 169 (1972).
154. A. P. Kreşkov et al., *Plastmassi*, **1968**, 53.
155. A. P. Kreşkov et al., *Lakokrasocin. mater. i ih prim.*, **1973**, 51.
156. A. P. Kreşkov, V. A. Drozdov şi N. A. Kolcina, *Jurnal Analit. Him.*, **19**, 1177 (1964).
157. A. P. Kreşkov et al., *Zav. Lab.*, **31**, 160 (1965).
158. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **22**, 123 (1967).
159. V. V. Rublev şi V. A. Terentiev, *Jurnal Analit. Him.*, **26**, 405 (1971).
160. A. P. Kreşkov et al., *Zav. Lab.*, **22**, 660 (1956).
161. V. P. Komissarenko et al., *Jurnal Analit. Him.*, **30**, 28 (1975).
162. J. E. De Vries, S. Schiff şi E. St. C. Gantz, *Anal. Chem.*, **27**, 1814 (1955).
163. J. S. Fritz, A. J. Moye şi M. J. Richard, *Anal. Chem.*, **29**, 1685 (1957).
164. R. D. Sarson, *Anal. Chem.*, **30**, 932 (1958).
165. A. P. Kreşkov şi L. A. Tumovski, *Him. i. Him. Tehnol.*, **9**, 261 (1966).
166. V. M. Axenenko et al., *Jurnal Analit. Him.*, **25**, 2028 (1970).
167. E. I. Isaev et al., *Jurnal Analit. Him.*, **31**, 932 (1976).
168. N. G. Fedorov şi V. M. Axenenko, „Problemî analiticeskoi himii", Izd. Nauka, Moskva, 1970, vol. 1, p. 125—128.
169. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal. Fiz. Him.*, **38**, 738 (1964).
170. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **18**, 1149 (1963).

171. A. P. Kreşkov et al., *Him. i Him. Tehnol.*, **3**, 85 (1960).
172. A. P. Kreşkov şi V. A. Drozdov, *DAN SSSR*, **131**, 1345 (1960).
173. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **17**, 359 (1962).
174. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **18**, 1375 (1963).
175. A. P. Kreşkov, *DAN USSR*, **9**, 1255 (1960).
176. A. P. Kreşkov et al., *Him. i Tehnol.*, **7**, 742 (1964).
177. A. P. Kreşkov et al., *Zav. Lab.*, **40**, 926 (1973).
178. S. M. Milaev et al., *Jurnal Analit. Him.*, **28**, 2157 (1973).
179. M. J. Maurice şi F. Huizinga, *Anal. Chem. Acta*, **22**, 363 (1960).
180. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **29**, 914 (1974).
181. A. P. Kreşkov et al., *Him. i Him. Tehnol.*, **16**, 186 (1973).
182. A. P. Kreşkov et al., *Zav. Lab.*, **39**, 922 (1973).
183. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **27**, 2349 (1972).
184. E. S. Rubţova et al., *Him. sredstva zaşciti rastenii*, **1975**, 5, 160.
185. M. M. Fialko şi A. N. Balaşova, *Jurnal Analit. Him.*, **30**, 1637 (1975).
186. G. I. Hanturgaeva, S. M. Milaev şi A. P. Kreşkov, *Jurnal Analit. Him.*, **30**, 95 (1975).
187. S. M. Milaev et al., *Zav. Lab.*, **42**, 1167 (1976).
188. A. P. Kreşkov et al., *Zav. Lab.*, **38**, 1195 (1972).
189. V. V. Kuznetov şi O. L. Samorukova, *Jurnal Analit. Him.*, **34**, 2347 (1979).
190. B. Philipp şi H. Dautzenberg, *Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden*, **24**, 41 (1975).
191. E. A. Emelin şi O. A. Markova, *Jurnal Analit. Him.*, **29**, 1812 (1974).
192. S. P. Agarwal şi M. I. Walash, *Indian J. Pharm.*, **36**, 47 (1974).
193. N. Lotan et al., *Mikrochem. J.*, **20**, 534 (1975).
194. V. A. Bork et al., *Jurnal Analit. Him.*, **29**, 1844 (1974).
195. T. J. Jacob şi C. G. R. Nair, *Talanta*, **19**, 347 (1972).
196. B. G. Cooksey et al., *Talanta*, **20**, 371 (1973).
197. M. I. Fauth et al., *Analyt. Chem.*, **36**, 380 (1964).
198. D. A. Lee, *Analyt. Chem.*, **38**, 1168 (1966).
199. J. W. Elder şi R. P. Mariella, *Canad. J. Chem.*, **42**, 1106 (1964).
200. E. L. Grove şi W. S. Jeffery, *Talanta*, **7**, 56 (1960).
201. W. T. Robinson et al., *Analyt. Chem.*, **35**, 770 (1963).
202. A. P. Kreşkov et al., *Tr. Mosk. him. tehnol. in- ta im. D. I. Mendeleeva*, **32**, 318 (1961).
203. S. Arita, C. Takesita şi T. Kato, *J. Chem. Soc. Japan*, **64**, 192A9 (1961).
204. B. Sansoni, *Angew. Chem.*, **76**, 184 (1964).
205. V. M. Bokina et al., *Jurnal Analit. Him.*, **19**, 635 (1964).
206. A. Tallec şi D. Peltier, *Bull. Soc. Scient. Bretagne Sci. math., phys. et nature*, **36**, 203, 1961 (1963).
207. W. Stuck, *Z. anal. Chem.*, **177**, 338 (1960).
208. L. W. Marple şi J. S. Fritz, *Analyt. Chem.*, **35**, 1223, 1305, 1431 (1963).
209. M. Fedoroňko et al., *Chem. Zvesti*, **17**, 194 (1963).
210. N. A. Kazaryan şi E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **53**, 213 (1970).
211. N. T. Crabb şi F. E. Critchfield, *Talanta*, **10**, 271 (1963).
212. E. J. Forman şi D. N. Hume, *Talanta*, **11**, 129 (1964).
213. B. D. Bogomolov şi E. D. Ghelfand, *Lesnoi Jurnal*, **3**, 149 (1962).
214. T. R. Williams şi M. Lautenschleger, *Talanta*, **10**, 804 (1963).
215. T. R. Williams şi J. Custer, *Talanta*, **9**, 175 (1962).
216. R. Vasiliev şi M. Mangu, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **12**, 736 (1961).
217. L. Barcza, *Talanta*, **10**, 503 (1963).
218. N. T. Smolova, Teză de doctorat, Moskva, MHTI im. D. I. Mendeleeva, 1964.
219. A. F. Gremillion, *Analyt. Chem.*, **1955**, 27 şi 133.
220. J. Inczédy şi O. Gimesi, *Acta Chem. Hungar.*, **31**, 347 (1962).
221. D. H. Mathews et al., *J. Appl. Chem.*, **12**, *1*, 48 ; **12**, *2*, 64 (1962).
222. A. P. Kreşkov, V. A. Drozdov şi S. I. Petrov, *Tr. Mosk. him. tehnol. in-ta im D. I. Mendeleeva*, **32**, 318 (1961).
223. L. P. Hammett şi N. Dietz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4795 (1930) ; **54**, 4239 (1932).
224. A. M. Şkodin et al., *Jurnal Obşcei Him.*, **20**, 1990 (1950) ; **23**, 27 (1953).
225. A. M. Şkodin et al., *Jurnal Obşcei Him.*, **27**, 29 (1957).
226. H. Feltkamp, *Dtsch. Apoth. Ztg.*, **101**, 207 (1961).
227. W. H. McCurdy Jr. şi J. Galt, *Analyt. Chem.*, **30**, 940 (1958).
228. A. P. Kreşkov şi V. I. Vasiliev, *Him. i Him. Tehnol.*, **1963**, 6, 24.
229. A. P. Kreşkov et al., *Tr. Mosk. him. tehnol. in-ta im. D. I. Mendeleeva*, **48**, 39 (1965).
230. A. M. Şkodin et al., *Jurnal Analit. Him.*, **17**, 540 (1962).
231. C. W. Pifer et al., *Analyt. Chem.*, **25**, 310 (1953).
232. M. Gatterson şi T. S. Ma, *Mikrochim. Acta*, **1** (1960).

233. L. P. Sadovniciaia, Teză de doctorat, Moskva, MHTI im D. I. Mendeleeva, 1965.
234. A. P. Kreşkov şi V. I. Vasiliev, *Zav. Lab.*, **31**, 30 (1965).
235. E. Posgay, *Pharm. Zentralh.*, **101**, 471 (1962).
236. A. M. Şkodin şi L. I. Karkuzaki, *Jurnal Analit. Him.*, **15**, 676 (1960).
237. C. Hennart şi E. Merlin, *Chim. Analyt.*, **40**, 20 (1958).
238. C. Hennart şi E. Merlin, *Chim. Analyt.*, **40**, 167 (1958).
239. M. Miller şi D. A. Keyworth, *Talanta*, **10**, 113 (1963).
240. A. P. Kreşkov şi N. S. Aldarova, *Jurnal Analit. Him.*, **19**, 537 (1964).
241. N. S. Şemet, Teză de doctorat, MHTI im. D. I. Mendeleeva, Moskva, 1961.
242. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **19**, 890 (1964).
243. T. Jasiński şi H. Smagowski, *Zesz. nauk. Wyzsza szkola ped. Gdańsku, mat., fiz., chem.*, **3**, 81, 1963 (1964).
244. R. Vasiliev şi E. Sisman, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **14**, 533 (1963).
245. L. Safařik, *Mikrochim. Acta*, **1963**, 26.
246. M. Sobiczewska, *Farm. Polska*, **20**, 35 (1964).
247. A. P. Kreşkov et al., *DAN SSSR*, **150**, 99 (1963).
248. J. S. Fritz, *Analyt. Chem.*, **24**, 306 (1952); **26**, 1701 (1954).
249. T. Jasinski şi T. Misiak, *Chem. Analit. (Polska)*, **9**, 113 (1964).
250. I. Ia. Zelmanova, Teză de doctorat, MHTI im. D. I. Mendeleeva, Moskva, 1965.
251. V. Vajagand şi T. Pastor, *Glasnik Hem. Drustva (Belgrad)*, **28**, 75 (1963).
252. M. L. Richardson, *Analyt. Chim. Acta*, **24**, 46 (1961).
253. A. P. Kreşkov et al., *Jurnal Analit. Him.*, **17**, 780 (1962); *DAN SSSR*, **143**, 348 (1962).
254. N. N. Bezinger, G. D. Halpern şi M. A. Abdurahmanov, *Jurnal Analit. Him.*, **16**, 91 (1961).

8. ROLUL SOLVENȚILOR ÎN CROMATOGRAFIE. DEPLASAREA, NIVELAREA ȘI DIFERENȚIEREA VALORILOR R_f

8.1. Adsorbția de echilibru a substanțelor pe faza staționară și cea mobilă. Valoarea R_f

În cromatografia pe coloană, pe hîrtie și în strat subțire procesul de separare se bazează pe distribuția diferită a componenților unui amestec între două faze, dintre care una este staționară (adsorbant solid sau lichid depus pe suprafața unui adsorbant), iar cealaltă este mobilă (lichid) și migrează în lungul fazei staționare. Componenții amestecului de separat sînt antrenați în faza mobilă și parcurg astfel faza staționară.

Faza mobilă, care este formată dintr-un solvent sau dintr-un amestec de solvenți, mai poartă denumirea de developant, iar procesul de deplasare a fazei mobile printre granulele fazei staționare se numește developare. Operația de extragere a substanțelor din adsorbant cu ajutorul solvenților, după efectuarea separării, poartă numele de eluare.

Viteza de migrare a componenților amestecului în lungul fazei staționare este diferită. Astfel, dacă unul din componenți este mai slab adsorbit pe faza staționară, viteza sa de migrare se apropie mai mult de cea a fazei mobile. Moleculele componenților adsorbiți pe faza staționară și mobilă sînt angajate într-un proces cinetic de adsorbție-desorbție permanent, astfel încît moleculele unui component se află o fracțiune de timp pe suprafața fazei staționare, iar restul timpului se găsesc în faza mobilă, deplasîndu-se odată cu aceasta. Rezultă astfel că moleculele componenților care se adsorb mai puternic pe faza staționară migrează mai încet, parcurgînd în unitatea de timp o distanță mai mică.

Viteza cu care migrează diverși componenți depinde atît de viteza de deplasare a fazei mobile (care la rîndul ei este adsorbită pe faza staționară) cît și de gradul de distribuție a componenților între cele două faze, care este exprimat prin următorul echilibru cinetic de adsorbție-desorbție :

$$\text{Component} - \text{fază staționară} \rightleftharpoons \text{Component} - \text{fază mobilă}$$

Rezultă astfel că, dacă echilibrul de adsorbție este deplasat spre faza mobilă, substanța respectivă migrează mai repede, iar dacă acest echilibru este deplasat spre faza staționară, substanța migrează mai încet.

Procesul de adsorbție a unei substanțe pe faza staționară și cea mobilă poate fi descris la echilibru de izoterma de adsorbție, care reprezintă variația concentrației, C_s, din faza staționară în funcție de concentrația, C_m, din faza mobilă. La concentrații suficient de mici, izoterma de adsorbție este liniară. În general, adsorbanții buni prezintă o capacitate de ad-

sorbție ridicată și izoterme de adsorbție liniare pentru intervale de concentrații relativ mari (fig. 8.1).

Coeficientul de repartiție, α, a unui component pe cele două faze este exprimat prin panta izotermei de adsorbție.

Pentru a determina viteza de deplasare a componenților pe cromatogramă în raport cu viteza fazei mobile, a fost introdusă valoarea R_f definită prin raportul :

$$R_f = \frac{x}{y} \tag{8.1}$$

în care x reprezintă distanța pe cromatogramă de la start pînă la punctul de concentrație maximă a unui component, iar y este distanța parcursă în același timp de frontul de solvent (fig. 8.2). Aceste două distanțe se ex-

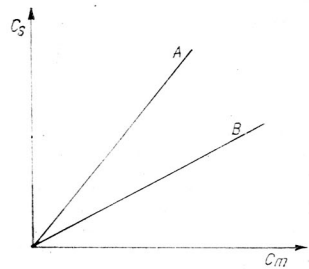


Fig. 8.1. — Izoterme de adsorbție pentru repartiția de echilibru a substanțelor A și B între faza staționară și cea mobilă. Izotermele sînt liniare numai pentru valori ale concentrațiilor sub o anumită limită.

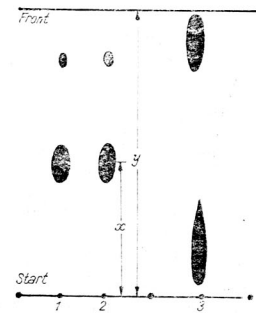


Fig. 8.2. — Determinarea valorii R_f în cromatografia pe hîrtie și în strat subțire.

primă în mm sau cm, iar valorile R_f sînt cuprinse între limitele $0 \leqslant R_f \leqslant 1$. Cu cît valoarea R_f a unei substanțe este mai apropiată de unitate, cu atît substanța este mai puternic adsorbită de faza mobilă care o și transportă. De asemenea, cu cît valorile R_f a două substanțe diferă mai mult, cu atît substanțele apar mai distanțate pe cromatogramă și se separă mai ușor.

8.2. Factorii care determină deplasarea valorilor R_f

Reproductibilitatea valorilor R_f în procesul de separare cromatografică a substanțelor depinde de structura adsorbantului și gradul său de activare, natura solventului, impedimentul steric al adsorbției substanțelor pe faza staționară sau cea mobilă, temperatură, grosimea stratului de adsorbant, prezența impurităților, gradul de saturare a atmosferei din vasul cromatografic și de alți factori.

Pentru a reproduce valorile R_f, structura adsorbantului și dimensiunea particulelor sale trebuie să rămină practic invariabile [1—3]. Așa de exemplu, structura oxidului de aluminiu folosit ca adsorbant poate fi foarte variată. Orice modificare a suprafeței specifice, a raportului dintre varietățile de oxizi de aluminiu din amestec, a volumului specific și a diametrului mediu al porilor, are ca rezultat o modificare a activității cromatografice [4, 5].

Gradul de activare al adsorbantului este influențat puternic de cantitatea de apă adsorbită care blochează o parte din centrii activi de adsorbție pentru substanța de separat. Activitatea adsorbantului este determinată de timpul și temperatura de încălzire și din această cauză plăcile cromatografice sînt supuse la un tratament identic. Pentru evitarea modificărilor de umiditate în procesul de cromatografiere, se lucrează cu vase speciale în care atmosfera este controlată [6—8].

În general, oxidul de aluminiu folosit în cromatografie prezintă diferite grade de hidratare. De aceea, unii autori, cum sînt Brockmann, Schrödder, Stahl și Hesse [9—12], au standardizat oxidul de aluminiu, stabilind grade de activare de la I la V; aceste grade de activare corespund la un conținut de apă variabil care poate ajunge pînă la 15%, așa cum se observă în tabela 8.1. Această standardizare se aplică numai pentru developanții slab polari și cu constante dielectrice mici. În cazul solvenților puternic polari, care pot deplasa apa de pe adsorbant, această standardizare nu mai este valabilă.

Stahl [13] și Hermanek [14] au propus o metodă rapidă pentru determinarea gradului de activare a oxidului de aluminiu. În această metodă, pe un strat de oxid de aluminiu cu o grosime de 0.6 mm se aplică *p*-metoxiazobenzen, galben Sudan, roșu Sudan, *p*-aminoazobenzen și azobenzen în soluție de tetraclorură de carbon și se developează cu același solvent. În aceste experiențe valorile R_f cresc cu scăderea gradului de activare, așa cum rezultă din tabela 8.2.

Tabela 8.1. Gradele de activare ale oxidului de aluminiu după Brockmann și Schrödder

Adaos de apă %	Gradul de activare	Adsorbția maximă de azobenzen (10^{-5} mol/g)
0	I	26
3	II	21
6	III	18
10	IV	13
15	V	0

Tabela 8.2. Valorile R_f ale unor coloranți în funcție de gradul de activare al oxidului de aluminiu

Denumirea coloranților	Gradul de activare după Brockmann și Schrödder			
	II	III	IV	V
Azobenzen	0,59	0,74	0,85	0,95
p-Metoxiazobenzen	0,16	0,49	0,69	0,89
Galben Sudan	0,01	0,25	0,57	0,78
Roșu Sudan	0,00	0,10	0,33	0,56
p-Aminoazobenzen	0,00	0,03	0,08	0,19

Datorită dificultăților de conservare a acestor trepte de activare, Halpaap [15] a propus ca pentru separări cromatografice curente să se folosească starea de umiditate normală, adică activitatea atinsă în starea de echilibru, la temperatură și presiune normală. S-a constatat de asemenea că și valorile R_f pe straturi de silicagel sînt mai reproductibile în cazul plăcilor cromatografice uscate în aer liber decît în cazul plăcilor cromatografice activate la temperatură mai înaltă [16].

Pentru reproducerea valorilor R_f, grosimea stratului de adsorbant în cazul plăcii cromatografice trebuie să fie constantă. S-a constatat însă că grosimea stratului influențează valorile R_f. Într-adevăr, straturile cu o grosime de 0,2 pînă la 0,3 mm prezintă o activitate cromatografică practic identică. Dacă se utilizează straturi de adsorbant mai groase decît 0,5 mm, apar diferențe între valorile R_f [16, 17].

Valorile R_f ale substanțelor depind esențial și de gradul de saturare a atmosferei din vasul cromatografic cu vaporii developantului [18—21]. Atunci cînd atmosfera vasului nu este saturată, se evaporă solvenții de pe stratul de adsorbant pînă la realizarea unui echilibru și valorile R_f cresc [22, 23]. În acest caz se înregistrează așa anumitele fenomene de margine, cînd valorile R_f cresc continuu de la centrul plăcii cromatografice spre margine [24, 25].

Rolul temperaturii în adsorbția cromatografică este de asemenea important. Cromatografia în strat subțire este mai puțin sensibilă la variația temperaturii în raport cu cromatografia pe hîrtie. Variațiile de temperatură în limite înguste sînt neesențiale [26, 27], dar variațiile mai mari influențează sensibil valorile R_f, iar rezoluția crește odată cu temperatura [28].

O deplasare sensibilă a valorilor R_f se înregistrează și în cazul cînd în sistem sînt prezente impurități în cantitate mai mare sau substanțe numeroase care formează amestecul de separat. Într-adevăr, atracția care se exercită între componentele amestecului modifică capacitatea de adsorbție a acestor componente pe faza staționară și cea mobilă.

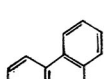
Rolul naturii solventului în deplasarea, nivelarea sau diferențierea valorilor R_f ale substanțelor este determinant. Această influență puternică este ușor de înțeles, dacă se ține seama de variația capacității de adsorbție a fazei mobile în raport cu faza staționară. De exemplu, dacă faza staționară și substanțele de separat sînt puternic polare, fazele mobile slab polare determină valori R_f mai mici, iar fazele mobile puternic polare determină valori R_f mari. Mecanismul de adsorbție a substanțelor pe faza staționară și cea mobilă este descris în paragraful 8.3.

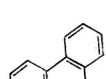
Un factor important de care depind valorile R_f este și impedimentul steric care apare uneori, cînd substanța de separat se adsoarbe pe faza staționară sau pe faza mobilă. Efectul steric se observă ușor, dacă se compară valorile R_f ale unor heterocicluri cu azot, care se adsorb pe oxid de aluminiu în special prin atomul de azot, formînd complecși de tip donor-acceptor. Așa de exemplu, la separarea pe oxid de aluminiu a unor heterocicluri din clasa fenantridinei (I și II), benzo-(a)-acridinei (III și IV) și chinoxalinei (V și VI), folosind ca fază mobilă un amestec de benzen-cloroform (1 : 1, V/V), s-au obținut următoarele valori R_f [29—31]:

Substanță	I	II	III	IV	V	VI
Valori R_f	0,32	0,48	0,34	0,67	0,41	0,61

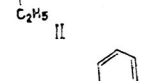
Comparînd între ei compușii I cu II, III cu IV și V cu VI, se observă că atunci cînd radicalii alchil sau fenil ecranează atomii de azot din heterociclu, adsorbția pe oxidul de aluminiu este mai slabă și valorile R_f cresc. Așa de exemplu, valoarea R_f a compusului VI este mai mare ca la

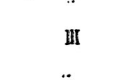
compusul V cu același schelet heterociclic, deoarece radicalii fenil, fiind mai voluminoși decît radicalii metil, ecranează mai puternic atomii de azot învecinați.

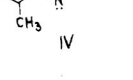

I


II

III


IV


V


VI

8.3. Mecanismul de adsorbție a substanțelor pe faza staționară și pe faza mobilă

Diferența între vitezele de migrare ale substanțelor dintr-un amestec într-un anumit sistem cromatografic este o consecință a particularităților structurale, care determină o diferențiere a coeficienților de adsorbție și de repartiție. Aceste structuri, care diferă uneori foarte puțin, conduc la interacțiuni și energii de legătură diferite cu cele două faze. Așa se explică diferențele între coeficienții de adsorbție și repartiție, precum și diferențele între valorile R_f.

Se cunosc în prezent numeroase date experimentale și teoretice care permit o corelare între structura chimică a substanțelor și comportarea lor cromatografică [1, 29, 30, 32—53]. Aceste date oferă posibilitatea stabilirii condițiilor de separare adecvate pentru anumite substanțe într-un sistem cromatografic dat.

În baza studiilor efectuate [1, 29, 30, 32—53] se consideră că în procesul de separare cromatografică substanțele care se separă și cele două faze (staționară și mobilă) pot interacționa între ele prin forțe de dispersie, forțe de tip dipolar și multipolar și legături de hidrogen, precum și prin formare de complecși de tip donor-acceptor, complecși π etc.

În mod firesc, uneori se suprapun mai multe tipuri de interacțiuni, dar predomină întotdeauna interacțiunile cu energia cea mai mare [32].

8.3.1. Adsorbția prin forțe de dispersie

Forțele de dispersie sînt un rezultat al interacțiunilor între dipolii temporari, care apar datorită vibrațiilor moleculare și se caracterizează

prin energii foarte mici și rază de acțiune redusă. Astfel de forțe cu caracter universal joacă rol determinant numai în absența altor interacțiuni de energie mai mare [24, 54] ca, de exemplu, în cazul hidrocarburilor saturate.

8.3.2. Adsorbția prin interacțiuni de tip dipolar și multipolar

O serie de lucrări importante scot în relief rolul deosebit al interacțiunilor de tip dipolar și multipolar în separările cromatografice în strat subțire [1, 29, 32—39, 53, 55—57]. Interacțiunile de acest tip sînt de mai multe feluri: ion-dipol permanent, dipol-dipol permanent, dipol-dipol indus, dipol-cuadrupol permanent, cuadrupol-cuadrupol permanent etc. Asemenea interacțiuni intră în joc atunci cînd cele două faze și substanțele de separat sînt polare. Interacțiuni cu caracter dipolar pot apărea și în cazul cînd cele două faze sînt polare, iar substanțele de separat sînt polarizabile și invers.

În cromatografia în strat subțire o moleculă se consideră mai polară decît alta, dacă se adsoarbe mai puternic pe o suprafață adsorbantă tot polară. În practica cromatografică noțiunea de moleculă polară este extinsă și la molecule care, din cauza simetriei, nu au dipol permanent, dar care, avînd grupări polare, se pot adsorbi pe suprafața polară a celor două faze. Așa de exemplu, în cazul adsorbției pe silicagel a izomerilor *orto*, *meta* și *para* ai dinitrobenzenului [55], cu moment de dipol permanent diferit ($\mu_o = 6$ D, $\mu_m = 3{,}89$ D și $\mu_p = 0$), se constată că, dacă faza mobilă este slab polară, valoarea R_f a *m*-dinitrobenzenului, după cum era de așteptat, este mai mare decît cea a *o*-dinitrobenzenului. *p*-Dinitrobenzenul însă, deși nu prezintă moment de dipol permanent, se adsoarbe mai puternic pe silicagel decît nitrobenzenul, care are un moment de dipol apreciabil. De asemenea, s-a arătat că *p*-diclorbenzenul, deși este lipsit de dipol permanent, se adsoarbe mai puternic pe oxid de aluminiu (folosind ca developant *n*-pentanul) în comparație cu *m*-diclorbenzenul, deși acesta din urmă prezintă un moment de dipol diferit de zero [37]. Din aceste două exemple rezultă că nu se poate explica comportarea substanțelor în adsorbția cromatografică, dacă se ține seama numai de valoarea momentului de dipol permanent al moleculei. În realitate, în procesul de adsorbție cromatografică joacă rol important grupările polare existente în edificiul molecular. Într-adevăr, Chessik și colab. [58] au constatat că energiile de adsorbție ale diverselor grupări colare sînt proporționale cu momentul lor de dipol.

Snyder [32—38, 59] a studiat energiile de adsorbție ale diferitelor grupări în parte, ținînd seama de influența reciprocă dintre acestea și restul moleculei. Acest autor a studiat efectele electronice și de impediment steric asupra creșterii sau scăderii energiei de adsorbție, interpretînd comportarea cromatografică pentru unele grupe de substanțe organice. Snyder consideră că toate grupările polare dintr-o moleculă se adsorb printr-o aliniere a dipolilor și că energia totală de adsorbție a moleculei reprezintă suma energiilor de adsorbție ale tuturor grupelor polare, care interacționează cu suprafața polară a adsorbantului. Într-adevăr, dacă se efectuează, de exemplu, o separare cromatografică a unor derivați cloruați ai benzenului pe oxid de aluminiu și se folosește ca fază mobilă *n*-pentanul, care este un solvent slab polar [37], rezultă următoarea ordine de separare în sensul creșterii adsorbției:
benzen < clorbenzen < *m*-diclorbenzen < *p*-diclorbenzen < *o*-diclorbenzen

Urmărind această serie, se observă mai întîi o creștere a adsorbției cu numărul atomilor de clor din moleculă. Se observă de asemenea o diferență de adsorbție între izomerii diclorurați, care este determinată de o interacțiune mai mare sau mai mică a acestora cu suprafața polară a adsorbantului, în funcție de poziția atomilor de clor din moleculă. *p*-Diclorbenzenul, cu moment de dipol permanent nul, este adsorbit mai puternic decît *m*-diclorbenzenul, deoarece el poate interacționa cu toate grupările polare situate în linie dreaptă pe suprafața adsorbantului. Energia de adsorbție mai mare a *o*-diclorbenzenului se explică printr-un moment de dipol permanent mare și prin posibilitatea interacțiunii simultane a celor doi atomi de clor cu o singură poziție activă de pe suprafața adsorbantă de oxid de aluminiu. O astfel de comportare se constată și la alte substanțe cu structuri asemănătoare [35, 38, 45].

Grupările puternic electronegative (carbonil, nitro, etc.) fixate pe un nucleu aromatic reduc energia de adsorbție a nucleului prin delocalizarea electronilor π ai acestuia, adsorbția moleculei realizîndu-se preferențial prin grupările polare [38, 56]. Grupările donoare de electroni determină, dimpotrivă, o creștere a energiei de adsorbție a nucleului aromatic, astfel încît în acest caz interacțiunea dipolară se stabilește substanțial prin intermediul nucleului [37, 43]. Un compus aromatic substituit se fixează de obicei la suprafața polară a unui adsorbant atît prin grupările sale polare, cu energie de adsorbție mare, cît și prin sistemul de electroni π ai nucleului, cu energie de adsorbție mai mică [1, 29, 37, 38, 60, 61]. Energia de adsorbție a moleculei unui compus aromatic reprezintă astfel suma energiilor de adsorbție a grupărilor polare și nucleului.

S-a constatat că silicagelul, oxidul de aluminiu și oxidul de magneziu, prezintă suprafețe cu cîmpuri electrice pozitive și deci suprafețele ce conțin grupări polare cu densitate electronică mare sînt adsorbite puternic de către acești adsorbanți [32]. În general, energia de adsorbție a unei grupe este direct proporțională cu sarcina negativă parțială existentă la grupa respectivă [37, 38].

Fazele mobile polare și fazele staționare lichide polare pot induce un moment de dipol la substanțele polarizabile. În același mod fazele mobile polarizabile se polarizează pe suprafața adsorbanților polari [40, 41, 55].

În concluzie, se poate afirma că efectele electronice și sterice joacă un rol determinant în procesul de adsorbție a substanțelor pe suprafața fazei staționare și a celei mobile [1, 15, 29, 30, 37, 38, 45, 62–64].

8.3.3. Adsorbția prin legături de hidrogen

Este de așteptat ca o substanță, care se separă cromatografic, să migreze cu atît mai repede, cu cît legătura de hidrogen formată cu faza mobilă este mai puternică și să migreze cu atît mai încet, cu cît se adsoarbe mai puternic prin legături de hidrogen pe masa fazei staționare. Energia legăturii de hidrogen este de 4–8 kcal/mol. Printre adsorbanții solizi care pot forma legături de hidrogen figurează silicagelul cu grupări hidroxilice libere la suprafață, oxizii de aluminiu și de magneziu cu un anumit conținut de grupări hidroxilice, poliamidele etc.

Hërmanek și colab. [45] au stabilit formarea legăturilor de hidrogen în cazul separării *o*-, *m*- și *p*-nitrofenolului, folosind ca adsorbant în strat subțire oxidul de aluminiu bazic. În developanți slab acceptori de protoni viteza de migrare a acestor izomeri ar trebui să descrească odată

cu scăderea acidității lor. Cu toate acestea, autorii menționați [45], folosind ca fază mobilă benzen + 2% etanol sau cloroform, au găsit că *p*-nitrofenolul migrează cu viteza cea mai mică, *o*-nitrofenolul cu viteza cea mai mare,

p-Nitrofenol	*o*-Nitrofenol	*m*-Nitrofenol
$pK_a = 7{,}14$	$pK_a = 7{,}23$	$pK_a = 8{,}24$

iar *m*-nitrofenolul migrează cu o viteză intermediară. Această anomalie aparentă se datorește faptului că *o*-nitrofenolul formează o legătură de hidrogen intramoleculară (VII) și nu se poate adsorbi prin legături de hidrogen pe suprafața fazei staționare. Dimpotrivă, dacă faza mobilă are un caracter puternic acceptor de protoni (fiind formată, de exemplu, din eter etilic sau eter diizopropilic), *o*-nitrofenolul migrează mai încet decît *m*-nitrofenolul.

VII

Efecte ale legăturii de hidrogen intramoleculare în separarea cromatografică se întîlnesc nu numai la *o*-nitrofenol, ci și la alți compuși cu legături similare, cum sînt acizii *o*-hidroxibenzoic, 2,6-dihidroxibenzoic etc.

Un rol deosebit în formarea legăturilor de hidrogen revine și efectului steric. Așa de exemplu, vitezele de migrare ale alchilfenolilor *orto*-substituiți scad în developanți acceptori de protoni pe măsură ce volumul grupei alchil crește. În același timp, dacă faza staționară este mai puternic acceptoare de protoni în raport cu faza mobilă, vitezele de migrare scad odată cu micșorarea volumului grupării alchil situată în poziția *orto* [43, 44, 65].

8.3.4. Adsorbția acizilor și bazelor prin ionizare

Experimental se constată că acizii se adsorb preferențial pe oxid de aluminiu bazic, iar bazele pe silicagel. Energiile de adsorbție înregistrate în acest caz sînt mult mai mari decît în cazul adsorbției prin legături de hidrogen [37, 38]. Energia de adsorbție a acizilor pe oxid de aluminiu și cea a bazelor pe silicagel se corelează cu tăria acidului respectiv cu tăria bazei. În acest mod adsorbția substanțelor acide pe oxid de aluminiu bazic este cu atît mai puternică cu cît aciditatea lor este mai mare. Se poate astfel face distincție între adsorbția prin legături de hidrogen [54], cum este, de exemplu, adsorbția fenolilor pe oxid de aluminiu bazic, și adsorbția acizilor prin ionizare totală; într-adevăr, adsorbția acizilor pe oxid de aluminiu are loc prin pierderea unui proton, în timp ce adsorbția bazelor pe silicagel se realizează prin adiția unui proton la molecula acestora [38, 54, 66—70].

8.3.5. Adsorbția prin formare de complecși π

În general se consideră că adsorbția prin formare de complecși π joacă un rol determinant în cazul cromatografierii hidrocarburilor aromatice policondensate pe oxid de aluminiu [1, 30, 31, 37, 38, 71—73]. Probabil că și alte hidrocarburi nesaturate se adsorb pe oxid de aluminiu sau de magneziu cu formarea unor astfel de legături [73, 74].

Tăria adsorbției prin formare de complecși π a fost dedusă din variația adsorbției hidrocarburilor aromatice și s-a constatat că această

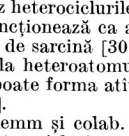
variație crește odată cu creșterea numărului de duble legături, cu gradul de extindere a conjugării și cu numărul grupărilor donoare de electroni situate în poziții favorabile. Un rol important în procesul de adsorbție îl joacă și planitatea moleculei [30, 31, 33, 37, 56, 57, 75].

În cazul hidrocarburilor aromatice nesubstituite izomerii liniari se adsorb cel mai puternic [38, 48, 75]. Așa de exemplu, antracenul se adsoarbe mai puternic decît fenantrenul, iar crisenul mai intens decît trifenilenul [37]. Această comportare poate fi explicată, dacă se admite că molecula liniară a antracenului poate cuprinde mai mulți centri activi de pe suprafața adsorbantului in raport cu molecula angulară a fenantrenului [32, 38].

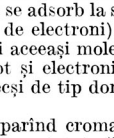
8.3.6. Adsorbția prin formare de complecși de tip donor-acceptor

Separînd cromatografic pe oxid de aluminiu unele heterocicluri cu azot precum și hidrocarburi aromatice corespunzătoare acestora, Snyder [1, 29, 34—38, 56], Zechmeister [76], Sawicki [61], Klemm [30, 31, 47, 60, 77, 78] și alți cercetători au constatat că, dacă se înlocuiește o grupare $=CH-$ dintr-o moleculă cu o grupare $=N-$, adsorbția moleculei crește. Așa de exemplu, în timp ce pentru *trans*-stilben $R_f = 0{,}78$, pentru *trans*-2-stilbazol $R_f = 0{,}49$ [31]. De aceea autorii menționați consideră că în acest caz heterociclurile cu azot se adsorb la suprafața oxidului de aluminiu (care funcționează ca acceptor de electroni) prin formare de complecși cu transfer de sarcină [30]. Una și aceeași moleculă, avînd electronii neparticipanți la heteroatomul de azot și electroni π aparținînd sistemului aromatic, poate forma atît complecși de tip donor-acceptor cît și complecși π [29, 30].

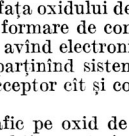
Klemm și colab. [31], separînd cromatografic pe oxid de aluminiu unele heterocicluri cu azot, au constatat că adsorbția crește în ordinea: benzo[c]acridina (VIII) ≪ acridina(IX) ≤ benzo[a]acridina(X) = benzo[f]chinolina(XI) ≤ fenantridina(XII).



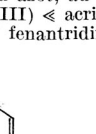
VIII



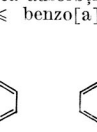
IX



X



XI



XII

Urmărind ordinea în care scade adsorbția acestor substanțe (de la XII la VIII), se poate trage concluzia că influența cea mai mare este determinată de ecranarea atomului de azot. Așa de exemplu, fenantridina(XII), care în soluție este baza cea mai slabă dintre toate bazele de mai sus, se adsoarbe cel mai puternic pe oxidul de aluminiu, care funcțio-

nează ca acid Lewis. Benzo[c]acridina(VIII), cu atomul de azot împiedicat steric, se adsoarbe cel mai slab pe oxidul de aluminiu. De aceea, se consideră că în cazul fenantridinei (XII) legătura cu adsorbantul se realizează predominant prin atomul de azot, în timp ce la benzo[c]acridină, atomul de azot fiind împiedicat steric, predomină legăturile formate prin sistemul de electroni π ai ciclurilor aromatice. Energia de adsorbție prin electroni π este mai redusă și substanța se deplasează mai ușor pe suprafața adsorbantului [29, 31]. Presupunînd că în cazul substanțelor VIII—XII adsorbția s-ar datora numai sistemului de electroni π, ar trebui ca adsorbția benzo[a]acridinei (X) să fie egală cu cea a benzo[c]acridinei (VIII) și mai mare decît cea a fenantridinei (XII). Ordinea intensității adsorbției acestor substanțe contrazice ipoteza de adsorbție numai prin sisteme de electroni π și scoate în relief rolul important jucat în adsorbție de atomul de azot prin electronii săi neparticipanți.

Snyder [1, 29, 35—38], ținînd seama de valorile energiilor de adsorbție ale unor heterocicluri aromatice cu azot, arată că adsorbția acestora se realizează simultan atît prin electronii neparticipanți ai azotului, cît și prin electronii π ai ciclurilor. Formarea preferențială a legăturilor prin complecși cu transfer de sarcină este firească, deoarece electronii neparticipanți ai atomului de azot sînt cei mai ușor polarizabili, fapt care rezultă și din lungimea de undă mare a benzii de adsorbție corespunzătoare tranziției $n \rightarrow \pi^*$ [79]. În general, se consideră că toate grupările adsorbante (electronii neparticipanți ai azotului și electronii π ai dublelor legături), care sînt adiacente la suprafața adsorbantului, iau parte în procesul de adsorbție și că diferențele de distanță între diferitele părți ale moleculei și suprafața adsorbantului sînt neglijabile. Într-adevăr, o înclinare mai mare a planului moleculei față de suprafața adsorbantului ar fi o dovadă pentru o adsorbție realizată numai prin electronii neparticipanți ai azotului; aceasta ar avea ca rezultat însă o scădere simțitoare a energiei de adsorbție, fenomen care experimental nu a putut fi sesizat [29, 56, 57]. De aceea se consideră că poziția preferată a moleculei adsorbite pe suprafața oxidului de aluminiu este aceea în care toți atomii moleculei sînt adiacenți la planul major al adsorbantului, spre deosebire de atomul de azot, care se leagă de un atom de aluminiu și se găsește situat într-un plan diferit. O astfel de poziție a moleculei adsorbite poate fi ușor imaginată, dacă se ține seama de structura poroasă și deformată a suprafeței oxidului de aluminiu activat [29, 80].

8.4. Clasificarea solvenților în serii eluotrope

În tehnica cromatografiei se folosesc numeroși solvenți cu proprietăți foarte variate precum și amestecuri de solvenți. În mod obișnuit, solvenții sînt clasificați de către diverși autori în serii eluotrope [81—83]. Într-o serie eluotropă solvenții sînt așezați în ordinea crescîndă a puterii lor de developare. Clasificările solvenților simpli și a amestecurilor de solvenți în serii eluotrope permit alegerea cu ușurință a fazelor mobile potrivite pentru separarea substanțelor dintr-un amestec dat.

În numeroase cazuri solvenții puri nu pot separa anumite componente din amestec și din această cauză se folosesc ca developanți amestecuri de solvenți [49]. În tabela 8.3 sînt prezentate două serii eluotrope, una a lui Wohlleben și cealaltă a lui Strain (vezi [9]). Dacă se compară

Tabela 8.3. Serii eluotrope [9]

Seria eluotropă după G. Wohlleben	Seria eluotropă după H. H. Strain
Pentan	Eter de petrol (interval de fierbere 30—50°C)
Eter de petrol	Eter de petrol (interval de fierbere 50—70°C)
Hexan	Eter de petrol (interval de fierbere 70—100°C)
Heptan	Tetraclorură de carbon
Ciclohexan	Ciclohexan
Tetraclorură de carbon	Sulfură de carbon
Tricloretenă	Eter etilic
Benzen	Acetonă
Dicloretan	Benzen
Cloroform	Toluen
Eter etilic	Esteri ai acizilor organici
Acetat de etil	Dicloretan, cloroform și diclormetan
Piridină	Alcooli
Acetonă	Apă
Alcool n-propilic	Acizi organici
Alcool etilic	Amectecuri de acizi cu baze, apă, alcooli sau piridină
Alcool metilic	
Apă	

aceste serii, se observă că ele se deosebesc prin ordinea de așezare a solvenților. Într-adevăr, eterul are putere de developare mai mare după clasificarea lui Wohlleben în comparație cu cea a lui Strain. Aceste deosebiri apar însă datorită unor diferențe în condițiile experimentale, cum sînt natura adsorbanților, gradul lor de activare, temperatura etc. Nu trebuie, de asemenea, uitat faptul că puterea de separare a unui solvent sau a unui amestec de solvenți este o rezultantă a interacțiunilor între faza staționară, substanța de separat și faza mobilă [50]. Tocmai din această cauză nu este ușor de stabilit o serie de solvenți unică care să aibă valoare universală.

În tabela 8.4 este prezentată o serie eluotropă formată din amestecuri binare de solvenți [45, 55].

Tabela 8.4 Seria eluotropă pentru amestecuri binare

Seria eluotropă după Jaques și colab., Reichstein și colab., și Neher	Raport vol : vol	Seria eluotropă după Jaques și colab., Reichstein și colab. și Neher	Raport vol : vol
Benzen	—	Ciclohexan — acetat de etil	2 : 8
Benzen — cloroform	1 : 1		
Cloroform	—	Acetat de etil	—
Ciclohexan — acetat de etil	8 : 2	Cloroform — metanol	95 : 5
		Cloroform — acetonă	7 : 3
Cloroform — acetonă	95 : 5	Benzen — acetat de etil	3 : 7
Benzen — acetonă	9 : 1	Acetat de butil — metanol	99 : 1
Benzen — acetat de etil	8 : 2		
Cloroform — eter etilic	9 : 1	Benzen — eter etilic	1 : 9
Benzen — metanol	95 : 5	Eter — metanol	99 : 1
Benzen — eter etilic	6 : 4	Eter	—
Ciclohexan — acetat de etil	1 : 1	Eter — dimetilformamidă	99 : 1
Cloroform — eter etilic	8 : 2	Acetat de etil — metanol	99 : 1
Benzen — acetonă	8 : 2	Benzen — acetonă	1 : 1
Cloroform — metanol	99 : 1	Cloroform — metanol	9 : 1
Benzen — metanol	9 : 1	Dioxan	—
Cloroform — acetonă	85 : 15	Acetonă	—
Benzen — eter etilic	4 : 6	Metanol	—
Benzen — acetat de etil	1 : 1	Dioxan — apă	9 : 1
Cloroform — eter etilic	6 : 4		

Uneori se mai adaugă sistemului de două componente, dacă este necesar, și un al treilea component. Prin adăugarea, de exemplu, de acizi sau baze în faza mobilă se înlătură sau se provoacă disocierea totală a substanțelor cu grupări funcționale acide, evitînd formarea cozilor pe cromatogramă, care apar uneori datorită prezenței mai multor trepte de ionizare. În afară de aceasta, unii alcooli sau cetone miscibile cu apa, bazele și acizii organici determină o creștere a solubilității apei în faza mobilă și deci creșterea caracterului hidrofil al acesteia [50].

Stahl [24] a propus o serie eluotropă în care capacitatea de developare crește cu polaritatea solventului (tab. 8.5).

Tabela 8.5. Seria eluotropă după Stahl [24]

Denumirea solventului	Temperatura de fierbere °C (760 torr)	Constanta dielectrică ε la 20°C	Tensiunea superficială limită față de apă la 20°C (dyn/cm)	Viscozitatea la 20°C (cP)
n-Hexan	68,7	1,890	51,1	0,236
Heptan	98,4	1,924	50,4 (25°)	0,409
Ciclohexan	81,4	2,023	—	1,02
Tetraclorură de carbon	76,8	2,238	45,1	0,969
Benzen	80,1	2,284	35,0	0,652
Cloroform	61,3	4,806	27,7	0,580
Eter etilic	34,6	4,34	9,7	0,233
Acetat de etil	77,1	6,02(25°)	6,3 (30°)	0,455
Piridină	115,3	12,3 (25°)	—	0,974
Acetonă	56,5	20,7 (25°)	miscibil cu apa	0,316 (25°)
Etanol	78,5	24,80 (25°)	idem	1,2
Metanol	64,6	33,62	idem	0,597
Apă	100,0	80,37	—	1,005

Maček și Prochaska [84] au stabilit o serie eluotropă bazată pe capacitatea solvenților de a forma legături de hidrogen (tab. 8.6). Începutul acestei serii conține solvenți donori și acceptori de hidrogen, care pot forma legături de hidrogen foarte stabile. Acești solvenți au în general un caracter polar și sînt hidrofili. La sfîrșitul seriei figurează, dimpotrivă, solvenții nepolari cu caracter hidrofob. Între aceste două grupe extreme se inserează solvenții semipolari cu caracter semihidrofil. Prima grupă de solvenți, de la apă pînă la alcoolul *terț*-butilic, se amestecă cu apa în orice proporție, în timp ce restul solvenților prezintă o miscibilitate limitată, formînd cu apa două straturi [24, 85, 86].

8.5. Alegerea solvenților pentru separarea cromatografică a substanțelor

Pentru o bună separare a substanțelor dintr-un amestec sînt necesare următoarele condiții : 1) valorile R_f ale substanțelor de separat să fie cuprinse în limitele 0,05—0,9, iar diferența între valorile R_f a două substanțe din probă să fie de cel puțin 0,02—0,05 ; 2) solventul se alege astfel încît izotermele de adsorbție ale substanțelor de separat pe adsorbantul folosit să fie liniare. Dacă se respectă această condiție, zonele de substanță

Tabela 8.6. Seria eluotropă după Macek și Prochàska [84]

Denumirea solventului	Solubilitatea apei la 100 ml dizolvant vol : vol	Constanta dielectrică, ε, la 20° C
1	2	3
Apă	—	81,1
Acid lactic	—	23,0
Formamidă	—	84,0
Morfolină	—	—
Acid formic	—	58,5
Acetonitril	—	38,8
Alcool metilic	—	31,2
Acid acetic	—	6,3
Alcool etilic	—	25,8
Alcool izopropilic	—	26,0
Acetonă	—	21,5
Alcool n-propilic	—	22,2
Dioxan	—	3,0
Acid propionic	—	3,15
Tetrahidrofuran	—	—
Alcool *terț*-butilic	—	—
Acid izobutiric	20,0	2,8
Alcool izobutilic	12,5	—
Metiletilcetonă	35,3 (10°C)	18,0
Ciclohexanonă	2,4 (31°C)	18,2
Fenol	6,7 (16°C)	9,7
Alcool *terț*-amilic	—	—
Alcool n-butilic	7,9	19,2
m-Crezol	2,4	—
Ciclohexanol	5,7 (15°C)	15,0
Alcool izoamilic	2,7 (22°C)	—
Alcool n-amilic	2,7 (22°C)	16,0
Alcool benzilic	4,0 (17°C)	13,0
Acetat de etil	8,6	6,1
Alcool n-hexilic	0,6	—
Colidină	3,5	—
Acid valerianic	3,7 (16°C)	—
Formiat de etil	11,8 (25°C)	—
Acid izovalerianic	4,2	—
Furan	—	—
Eter etilic	7,5	4,4
Alcool n-octilic	—	—
Dietoximetan	—	—
Acid capronic	0,4	—
Acetat de butil	0,5 (25°C)	5,0
Diizopropoximetan	—	—
Dipropoximetan	—	—
Nitrometan	—	39,0
Bromură de n-butil	0,2	—
Eter izopropilic	—	—
Butirat de n-butil	—	—
Bromură de n-propil	0,3	—
Eter n-butilic	—	—
Clorură de metilen	2,0	—
Cloroform	1,0 (15°C)	5,1
Eter izoamilic	—	—
Clorură de etilen	0,6	—
Brombenzen	0,05(30°C)	5,4
Tricloretan	—	—
Bromură de etilenă	—	—

Tabela 8.6. (continuare)

1	2	3
Bromură de etil	0,9	—
Benzen	0,08(22°C)	2,24
Clorură de propil	0,27	—
Tricloretenă	0,1	—
Toluen	0,05(16°C)	2,3
Xilen	—	2,6
Tetraclorură de carbon	0,08	2,25
Sulfură de carbon	—	2,6
Decalină	—	2,13
Ciclopentan	—	—
Ciclohexan	—	2,1
Hexan	0,01(16°C)	1,88
Heptan	0,005(15°C)	1,97
Petrol lampant	—	—
Ulei de parafină	—	—

apar pe cromatogramă simetrice şi fără cozi; 3) un solvent bine ales trebuie să separe complet toate substanţele dintr-un amestec; 4) trebuie evitate reacţiile chimice ireversibile dintre solvent şi substanţele de separat. Între solvent sau adsorbant şi substanţele de separat trebuie să se stabilească numai legături slabe, reversibile; 5) solventul trebuie să fie neutru faţă de reactivii de identificare a substanţelor de separat.

La separarea cromatografică a unor substanţe dintr-un amestec trebuie să se ţină seama în primul rînd de posibilitatea de interacţiune a acestora cu cele două faze [32, 34, 37, 38, 43, 44, 53, 87].

Aşa de exemplu, pe o fază staţionară polară grupările polare din substanţele de separat micşorează valorile R_f corespunzătoare în timp ce grupările nepolare măresc aceste valori.

Ţinînd seama de structura substanţelor de separat şi de natura adsorbantului, şi folosind clasificarea solvenţilor în serii eluotrope se pot găsi condiţiile optime de separare printr-un număr relativ mic de încercări [39, 49, 71, 75, 88].

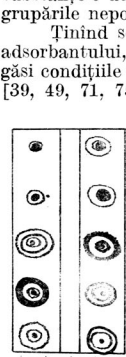


Fig. 8.3. — Tehnica microcirculară de alegere a solvenţilor pentru faza mobilă.

În caz că nu se cunoaşte structura chimică a substanţelor de separat, se recurge la următoarea metodă empirică de stabilire a comportării cromatografice, propusă de Stahl [24] şi Randerath [9] şi cunoscută sub numele de tehnica microcirculară de alegere a solvenţilor. Pentru aceasta se aplică pe o placă cromatografică cu silicagel sau oxid de aluminiu soluţia substanţelor de separat în mai multe puncte la distanţă de numai 2—3 cm între ele (fig. 8.3). Aplicarea soluţiei în diverse puncte se face cu micropipeta sau cu un tub capilar şi se recomandă ca suprafaţa petei la punctul de aplicare să fie cît mai mică. pentru a realiza o concentraţie mare de substanţă pe o zonă redusă. În acest scop se aplică picături foarte mici, iar dizolvantul purtător se evaporă imediat prin suflare de aer cald sau rece. Se aşază apoi în centrul fiecărei pete cîte un tub capilar umplut cu solvenţi aleşi din seriile eluotrope. Solventul scurs din tubul capilar difuzează circular, începînd din centrul

petei, și, în caz că este bine ales, separă substanțele din amestec sub formă de zone circulare concentrice (fig. 8.3).

Metoda aceasta, deosebit de importantă, poate fi folosită și la alegerea fazelor mobile de separare a substanțelor cu structură chimică cunoscută.

8.5.1. O metodă practică de diferențiere a valorilor R_f în separarea cromatografică a substanțelor. Rolul solvenților activanți și dezactivanți

În separarea cromatografică se urmărește în principal deplasarea substanțelor de separat pe faza staționară și o bună separare a valorilor R_f Influența naturii solvenților din faza mobilă asupra valorilor R_f joacă un rol determinant. Pentru a ușura alegerea solvenților cei mai potriviți în procesul de separare cromatografică, unii autori au stabilit serii eluotrope în care solvenții sînt trecuți în ordinea crescîndă a puterii lor de developare [9, 24, 45, 49, 55, 81—83]. Aceste serii eluotrope sînt însă relative, deoarece unul și același solvent prezintă în diferite serii o putere de developare diferită. O corelare a seriilor eluotrope este imposibilă, deoarece ele sînt deduse după criterii și condiții care diferă. În afară de aceasta, în numeroase cazuri solvenții individuali nu pot realiza separarea substanțelor și din această cauză se folosesc faze mobile formate din doi, trei sau chiar patru solvenți. Rezultă astfel că seriile eluotrope nu rezolvă satisfăcător alegerea fazelor mobile în separarea cromatografică. În plus, alegerea fazelor mobile din trei și din patru solvenți este și mai complexă, necesitînd adesea numeroase încercări.

Ținînd seama de toate aceste inconveniente, Răileanu [89, 90] a propus, pentru separarea cromatografică a substanțelor folosirea unor faze mobile binare formate prin amestecarea în proporții diferite a doi solvenți cu polaritate mult diferită. Într-adevăr, prin amestecarea în proporții diferite a doi solvenți, unul nepolar sau slab polar și altul mai polar, se pot obține o infinitate de faze mobile cu polaritate și activitate cromatografică intermediară în raport cu cei doi solvenți în stare pură. Raporturile molare de amestecare a celor doi solvenți cu polarități diferite, care diferențiază satisfăcător valorile R_f și favorizează separarea cromatografică a substanțelor din amestec, se găsesc într-un interval care se poate ușor determina experimental.

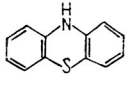
Pentru a putea aprecia influența compoziției unei faze mobile binare asupra valorilor R_f, autorul menționat [89, 90] a introdus noțiunile de solvent activant și solvent dezactivant. Prin solvent activant, raportat la o anumită fază staționară, se înțelege un solvent care în stare pură determină o creștere și o nivelare a valorilor R_f ale substanțelor polare separate. Spre deosebire de solventul activant, un solvent dezactivant în condiții similare micșorează și nivelează valorile R_f ale substanțelor polare. Amestecarea în diferite proporții a solventului activant cu solventul dezactivant generează faze mobile binare care determină valori R_f intermediare și care se diferențiază.

Solventul activant într-un anumit sistem cromatografic poate fi ales ținînd seama de natura fazei staționare și de structura substanțelor se separat. Așa de exemplu, dacă faza staționară și substanțele de separat au structură polară sau sînt donoare de legături de hidrogen, atunci solventul activant trebuie să fie de asemenea polar sau donor de legături de hidrogen. Într-un sistem în care solventul activant este polar sau donor

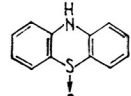
de legături de hidrogen, solventul dezactivant este în mod necesar nepolar sau slab polar.

Pentru a aprecia mai ușor activitatea cromatografică a unei faze mobile binare, adică capacitatea sa de a deplasa valorile R_f în raport cu valorile R_f corespunzătoare obținute în cei doi solvenți în stare pură, este util ca proporția între solventul activant și cel dezactivant să se exprime printr-un raport molar (moli/moli) și nu printr-un raport de volum V/V) , așa cum se practică în mod curent.

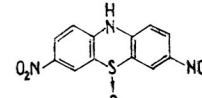
Pentru a constata posibilitatea de deplasare și de diferențiere a valorilor R_f cu ajutorul fazelor mobile formate dintr-un solvent activant și unul dezactivant în diferite proporții, s-au separat din amestec unii compuși fenotiazinici (XIII)—(XVI) și fenotiazonici (XVII), (XVIII), așa cum se indică în tabela 8.7 [90].



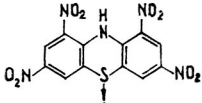
XIII



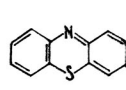
XIV



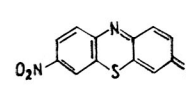
XV



XVI



XVII



XVIII

Compușii fenotiazinici și fenotiazonici aleși pentru separare prezintă un număr diferit de grupări polare ($>S \rightarrow O$, $-NO_2$, $>C=O$), pentru a putea realiza o diferențiere a valorilor R_f prin polaritatea lor. În cromatografie polaritatea moleculelor care se separă nu se exprimă prin momentul de dipol permanent global, ci prin dipolii grupărilor polare care se manifestă independent în interacțiunea lor cu faza mobilă și faza staționară [35, 37, 38, 55, 56, 58, 59].

Pentru obținerea de faze mobile au fost folosiți ca solvenți dezactivanți tetraclorura de carbon și toluenul, iar ca solvenți activanți alcoolul n-butilic, acetatul de metil și dioxanul. Solvenții activanți au fost aleși astfel, încît aceștia să poată interacționa cu substanțele de separat predominant prin forțe dipol-dipol (dioxan și acetat de metil) sau prin formare de legături de hidrogen (alcool n-butilic).

S-a considerat că substanțele de separat, cu excepția fenotiazinei (XIII), care este slab polară, se adsorb pe suprafața silicagelului în principal prin formare de legături de hidrogen și mai puțin prin interacțiuni dipol-dipol.

Substanțele de separat au fost cromatografiate mai întîi în solvenți activanți și dezactivanți puri, iar pe baza comparării valorilor R_f rezultate (tab. 8.7, col. 1 și 5) s-a apreciat raportul de amestecare a celor două categorii de solvenți pentru a obține faze mobile care diferențiază satisfăcător valorile R_f.

Tabela 8.7. Variația valorilor R_f ale unor compuși fenotiazinici și fenotiazonici în unii solvenți și în amestecuri binare de solvenți [90] *)

Substanța a)	T	T/AB(16/1, M/M)	T/AB(8/1, M/M)	T/AB(4/1, M/M)	AB
XIII	0,70	0,79	0,80	0,88	0,97
XVI	0,14	0,30	0,51	0,78	0,97
XVIII	0,02	0,28	0,49	0,73	0,84
XVII	0,02	0,27	0,49	0,73	0,84
XV	0,00	0,05	0,25	0,54	0,84
XIV	0,00	0,04	0,20	0,46	0,84
b)	TCC	TCC/AB(16/1, M/M)	TCC/AB(8/1, M/M)	TCC/AB(4/1, M/M)	AB
XIII	0,27	0,59	0,61	0,93	0,97
XVI	0,00	0,06	0,13	0,25	0,97
XVIII	0,00	0,30	0,52	0,79	0,84
XVII	0,00	0,33	0,58	0,87	0,84
XV	0,00	0,06	0,18	0,46	0,84
XIV	0,00	0,06	0,23	0,53	0,84
c)	T	T/AM(16/1, M/M)	T/AM(8/1, M/M)	T/AM(4/1, M/M)	AM
XIII	0,70	0,79	0,80	0,84	0,99
XVI	0,14	0,33	0,38	0,45	0,92
XVIII	0,02	0,22	0,36	0,54	0,97
XVII	0,02	0,18	0,30	0,49	0,97
XV	0,00	0,00	0,00	0,02	0,94
XIV	0,00	0,00	0,00	0,02	0,82
d)	T	T/D(16/1, M/M)	T/D(8/1, M/M)	T/D(4/1, M/M)	D
XIII	0,70	0,73	0,76	0,82	0,93
XVI	0,14	0,32	0,34	0,43	0,67
XVIII	0,02	0,32	0,47	0,65	0,89
XVII	0,02	0,18	0,44	0,62	0,89
XV	0,00	0,00	0,00	0,02	0,57
XIV	0,00	0,00	0,00	0,02	0,57
e)	TCC	TCC/D(16/1, M/M)	TCC/D(8/1, M/M)	TCC/D(4/1, M/M)	D
XIII	0,27	0,50	0,69	0,76	0,93
XVI	0,00	0,00	0,01	0,03	0,67
XVIII	0,00	0,13	0,30	0,47	0,89
XVII	0,00	0,24	0,47	0,59	0,89
XV	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57
XIV	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57

*) T = toluen; D = dioxan; AB = alcool *n*-butilic; AM = acetat de metil; TCC = tetraclorură de carbon.

În tabela 8.7 se observă că, cu excepția fenotiazinei (XIII), în toluen și în tetraclorură de carbon ceilalți compuși au valori R_f nule sau foarte mici și nivelate. Într-adevăr, tetraclorura de carbon, fiind nepolară și nepolarizabilă, respinge moleculele polare ale substanțelor de separat din faza mobilă. Aceste substanțe se adsorb puternic pe silicagel prin forțe dipol-dipol și în special prin legături de hidrogen. Fenotiazina (XIII) slab polară se adsoarbe puțin pe silicagel, dar se solvă ușor în toluen care este de asemenea slab polar, determinînd astfel o creștere a valorii R_f.

Dimpotrivă, în solvenți activanți care pot dona legături de hidrogen (alcoolul n-butilic) sau sînt polari (acetatul de metil și dioxanul) valorile

R_f sînt mari și nivelate, deoarece astfel de solvenți interacționează puternic cu substanțele polare, reținîndu-le un timp mai îndelungat pe faza mobilă, care le transportă pe suprafața fazei staționare.

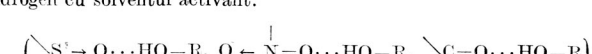
În esență, se constată că nivelarea valorilor R_f are loc atunci cînd faza mobilă adsoarbe foarte slab sau foarte puternic substanțele de separat în raport cu faza staționară.

În tabela 8.7 [90] sînt prezentate valorile R_f ale compușilor fenotiazinici (XIII)—(XVI) și fenotiazonici (XVII), (XVIII) separați folosind cinci faze mobile binare la trei concentrații diferite ale solventului activant (col. 2, 3 și 4). În aceste coloane se observă că în toate cazurile valorile R_f cresc odată cu concentrația solventului activant în faza mobilă. În cazul rapoartelor molare solvent dezactivant/solvent activant cuprinse în intervalul 8/1—4/1 valorile R_f sînt satisfăcător diferențiate aproape în toate fazele mobile. O creștere în continuare a concentrației solventului activant duce la o nivelare a valorilor R_f, adică la o separare slabă a substanțelor studiate.

Dacă se urmărește activitatea fazei mobile toluen/alcool n-butilic pentru rapoartele molare cuprinse în intervalul 8/1—4/1, se constată că în cazul unor derivați fenotiazinici polari (XIV), (XV) și (XVI)) valorile R_f cresc în ordinea :

$$XIV < XV < XVI$$

după cum era de așteptat, deoarece în aceași ordine crește și numărul de grupări polare din molecula acestor substanțe, care formează legături de hidrogen cu solventul activant.



Dimpotrivă, în sistemul de solvenți tetraclorură de carbon/alcool n-butilic în intervalul de rapoarte molare 8/1—4/1 valorile R_f ale acelorași compuși polari cresc în ordinea inversă : XIV> XV> XVI.

Acest fenomen de inversare a ordinii de separare a celor trei compuși prin trecere de la o fază mobilă la alta este ușor de înțeles, ținînd seama de faptul că toluenul, care este slab polar, adsoarbe într-o măsură mică substanțele polare alături de alcoolul n-butilic (care acționează predominant prin legături de hidrogen), în timp ce tetraclorura de carbon, care este nepolară și nepolarizabilă, respinge substanțele polare din interiorul fazei mobile. Această forță de respingere crește evident odată cu numărul de grupări polare din moleculele substanțelor de separat, anihilînd în bună parte adsorbția acestora pe solventul activant și scăzînd astfel valorile R_f.

În cazul compușilor fenotiazinici (XVII) și (XVIII) se observă de asemenea o inversare a ordinii de separare, atunci cînd se schimbă în faza mobilă toluenul cu tetraclorura de carbon. Acest fenomen se observă foarte bine, dacă se compară valorile R_f pentru concentrațiile corespunzătoare în solvent activant la fazele mobile b), c), d) și e) și se explică în același mod ca în exemplul compușilor fenotiazinici polari (XIV)—(XVI) discutați mai sus.

Din datele experimentale prezentate [90] și din altele [89] rezultă că introducerea noțiunilor de solvent activant și de solvent dezactivant este deosebit de utilă pentru aprecierea activității cromatografice a fazelor mobile binare. Într-adevăr, în timp ce un solvent activant mărește valorile R_f ale compușilor polari care se separă, un solvent dezactivant scade aceste

valori. Între aceste două activități cromatografice opuse se stabilește un echilibru care depinde de concentrația solventului activant și dezactivant din faza mobilă binară.

Prin amestecarea unui solvent dezactivant cu unul activant în raportul molar cuprins în intervalul 16/1—4/1 (uneori acest interval poate fi lărgit sau îngustat), rezultă faze mobile binare care permit o diferențiere satisfăcătoare a valorilor R_f [89, 90].

Înlocuirea în faza mobilă a unui solvent dezactivant slab polar cu un solvent dezactivant nepolar și nepolarizabil poate avea ca rezultat inversarea ordinii de separare a substanțelor pe faza staționară.

BIBLIOGRAFIE

1. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **25**, 274 (1968).
2. L. Starke și R. Hampl, *J. Chromatog.*, **12**, 347 (1963).
3. G. Ackermann și H. P. Pray, *J. Chromatog.*, **33**, 53 (1968).
4. G. C. Bye și K. S. W. Sing, *Chem. and. Ind.*, **8**, 805 (1965).
5. B. M. Lawrence, J. W. Hagg și S. J. Terhune, *J. Chromatog.*, **42**, 261 (1969).
6. F. Geiss, S. Sandroni și A. Schlitt, *J. Chromatog.*, **44**, 290 (1969).
7. D. Jänchen, *J. Chromatog.*, **14**, 261 (1964).
8. M. Brenner, *J. Chromatog.*, **23**, 199 (1968).
9. K. Randerath, „Thin-Layer Chromatography". Academic Press, New York, 1966, p. 11, 14.
10. H. Brockmann și H. Schrödder, *Chem. Ber.*, **74**, 73 (1941).
11. E. Stahl, „Dünnschicht-Chromatographie", ed. a 2-a, Heidelberg, Springer-Verlag, 1967.
12. H. Brockmann, *Angew. Chem.*, **59**, 199 (1947).
13. E. Stahl, *Chem. Ztg.*, **85**, 371 (1961).
14. S. Hĕrmanek, V. Schwarz și Z. Cĕkan, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 3170 (1961).
15. H. Halpaap și W. Reich, *J. Chromatog.*, **33**, 70 (1968).
16. J. Kelemen și G. Pataki, *Analyt. Chem.*, **195**, 81 (1963).
17. G. Pastuska și H. J. Petrowitz, *Chem. Ztg.*, **86**, 341 (1962).
18. G. Pataki și M. Keller, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1054 (1963).
19. F. Geiss și H. Schlitt, *Chromatographie*, **1**, 387 (1968).
20. R. A. De Zeeuw, *J. Chromatog.*, **32**, 43 (1968).
21. J. Pitra, *J. Chromatog.*, **33**, 220 (1968).
22. E. Stahl, *Pharmaz. Rdsch.*, **1**, 1 (1959).
23. J. W. Copius și W. Beckes, *J. Chromatog.*, **20**, 43 (1965).
24. E. Stahl, „Dünnschicht-Chromatographie, ein Laboratoriumshandbuch", ed. a 2-a, Berlin, Springer-Verlag, 1967.
25. C. G. Henegger, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1730 (1963).
26. M. Brenner et al., *Experientia*, **18**, 101 (1962).
27. F. Geiss și H. Schlitt, *J. Chromatog.*, **33**, 208 (1968).
28. S. Turina et al., *J. Chromatog.*, **39**, 81 (1969).
29. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **28**, 432 (1967).
30. L. H. Klemm et al., *J. Chromatog.*, **6**, 420 (1961).
31. L. H. Klemm, C. E. Kloppenstein și H. P. Kelley, *J. Chromatog.*, **23**, 428 (1966).
32. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **8**, 178 (1962).
33. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **8**, 319 (1962).
34. L. R. Snyder, *J. Phis. Chem.*, **67**, 2344 (1963).
35. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **16**, 55 (1964).
36. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **17**, 73 (1964).
37. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **20**, 463 (1965).
38. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **23**, 388(1966).
39. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **44**, 1 (1969).
40. L. S. Bark și R. J. T. Graham, *J. Chromatog.*, **23**, 417 (1966).
41. L. S. Bark și R. J. T. Graham, *J. Chromatog.*, **23**, 347 (1966).
42. L. S. Bark și R. J. T. Graham, *J. Chromatog.*, **23**, 120 (1966).
43. L. S. Bark și R. J. T. Graham., *J. Chromatog.*, **27**, 109, 116 (1967).
44. L. S. Bark și R. J. T. Graham, *J. Chromatog.*, **27**, 131, 142 (1967).
45. S. Hĕrmanek, V. Schwarz și Z. Cĕkcan, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 203 (1963).

46. G. J. Pataki, *J. Chromatog.*, **17**, 327 (1965).
47. L. H. Klemm, *J. Heterocyclic Chem.*, **2**, 140 (1965).
48. E. Sawicki et al., *Anal. Chem. Acta*, **31**, 359 (1964).
49. E. Soezewinski et al., *J. Chromatog.*, **45**, 1 (1969).
50. A. Waksmundski și J. Rozylo, *J. Chem. Anal.*, **13**, 1041 (1968).
51. M. Przyborowska și E. Soezewinski, *J. Chromatog.*, **42**, 516 (1969).
52. L. Nover et al., *J. Chromatog.*, **39**, 419 (1969).
53. T. I. Pristoupil, M. Kramlova și J. Sterbîkova, *J. Chromatog.*, **42**, 367 (1969).
54. R. S. Drago și B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3571 (1965).
55. J. P. Garel, *Bull. Soc. Chim. France*, **1964**, 653.
56. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **6**, 22 (1961).
57. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **17**, 73 (1965).
58. J. J. Chessik, *Canad. J. Chem.*, **33**, 251 (1955).
59. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **15**, 344 (1964).
60. L. H. Klemm și S. K. Airee, *J. Chromatog.*, **13**, 40 (1964).
61. E. Sawicki, W. C. Elbert și T. W. Stanley, *J. Chromatog.*, **17**, 120 (1965).
62. W. Heller, *J. Chromatog.*, **32**, 679 (1968).
63. R. Neher ,,Steroid Chromatography", Amsterdam, Elsevier, 1961.
64. H. Wagner et al., *J. Chromatog.*, **31**, 455 (1967).
65. J. V. Dichiaro, R. A. Bate și R. A. Keller, *Chem. Abstr.*, **68**, 9148r (1968).
66. G. Pastuska și H. J. Petrovitz, *Chem. Ztg.*, **86**, 311 (1962).
67. J. P. Carreau și J. Raulin, *J. Chromatog.*, **15**, 186 (1964).
68. A. Lynes, *J. Chromatog.*, **15**, 108 (1964).
69. G. C. Barrett și A. R. Chokhar, *J. Chromatog.*, **39**, 47 (1969).
70. S. Miyazaki, J. Suhava și T. Kobayashi, *J. Chromatog.*, **39**, 88 (1969).
71. L. R. Snyder și R. E. Fett, *J. Chromatog.*, **18**, 461 (1965).
72. L. R. Snyder, *Adv. Anal. Chem. Instr.*, **3**, 251 (1964).
73. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **31**, 390 (1967).
74. L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, **28**, 300 (1967).
75. E. Sawicki, *Chem. Anal.*, **53**, 24 (1964).
76. L. Zechmeister, *Discussions Faraday Soc.*, **7**, 54 (1949).
77. L. H. Klemm, *J. Chromatog.*, **3**, 364 (1960).
78. L. H. Klemm și D. Reed, *J. Org. Chem.*, **25**, 1816 (1960).
79. A. R. Katritzky, ,,Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", New York, Academic Press, 1963, vol. 2, p. 135.
80. J. B. Pery, *J. Phys. Chem.*, **69**, 211 (1965).
81. G. Wohlleben, ,,Handbuch der Lebensmittelchemie", vol. 2, Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer-Verlag, 1965.
82. W. Trappe, *Biochem. Z.*, **305**, 150 (1940); **306**, 316 (1940).
83. H. H. Strain, ,,Chromatographic Adsorption Analysis", New York, Interscience Publ. Inc., 1942, p. 658.
84. I. M. Hais și K. Maček, ,,Cromatografia pe hîrtie", București, Edit. tehnică, 1960, p. 112.
85. G. B. Marini Bettola, ,,Thin-Layer Chromatography", Amsterdam, Elsevier, 1964, p. 60.
86. E. Lederer, ,,Chromatographie en Chimie Organique et Biologique", Paris, Masson, 1959, p. 55.
87. M. Bieganowska, E. Soezewinski și St. Bieganowska, *J. Chromatog.*, **45**, 121 (1969).
88. V. Pelloni-Tamaș et al.,,,Lucrările Conferinței Republicane de Chimie Analitică", Constanța, 1969.
89. M. Răileanu, *Rev. Chim. (București)*, **35**, 1119 (1984).
90. M. Răileanu, *Rev. Chim. (București)*, **36**, 164 (1985).

A

Acizi
— tărie 21, 85
Acizi dezoxiribonucleici (ADN) 117
— conformații A, B și C 118, 119
— spectre de dicroism circular 119
— structura secundară 118
— tranziții conformaționale 119
Accelerarea reacțiilor
— SE1 152
— SN1 151
— SN2 149
Activitatea cinetică a solvenților 141
Adiție *cis* și *trans* 107
Adsorbție cromatografică 179
— prin formare de complecși de tip donor-acceptor 187
— prin formare de complecși π 186
— prin forțe de dispersie 183
— prin ionizare 186
— prin interacțiuni de tip dipolar și multipolar 184
— prin legături de hidrogen 185
Amestecuri de solvenți
— în cromatografie 189, 195
— în titrimetrie 170, 173
Anioni ambidenți, influența solventului 122
Autoprotoliză 165

B

Bazicitatea solvenților, determinare 31
Blocaj conformațional, efect de superaciditate a mediului 115

C

Carbanioni, intermediari în reacții 122
Ciclohexanone, conformație 114, 115
Cinetica reacțiilor 135
Clasificarea solvenților 11
— după caracterul acid sau bazic 11, 12
— după constantele fizice 24
— după Gutmann 14
— după Parker 20
— în serii eluotrope 188
Complecși
— cu liganzi la atomul central 67
— cu transfer de sarcină 77
Concentrarea de sarcină, viteza reacțiilor 135
Conformația acizilor nucleici, dependență
— de concentrația sărurilor 118
— de natura solventului 118, 119
Conformația proteinelor, dependență
— de natura solventului 116
Conformații *u*, *s-trans*, *s-cis* și *w* 110
Constanta dielectrică a solventului, rol în diferențierea și nivelarea tăriei electroliților 79—81, 83, 86, 87
Cromatografie
— în strat subțire 179
— pe coloană 179
— pe hîrtie 179

D

Deplasarea batocromă și hipsocromă 34
Dicroism circular, determinarea conformației la ADN 117, 119
Diferențierea tăriei electroliților 21
Dispersia de sarcină, viteza de reacție 135
Donicitatea solvenților 14
Dubla reactivitate, anioni ambidenți 122

E

Echilibre
— în disocierea acizilor și bazelor 85
— în disocierea perechilor de ioni 80, 81
— în reacții de complexare 83
— tautomer 88
Efecte
— de cușcă 145
— fizice ale solvenților 162, 163

F

Forme de coordinare la ionii metalelor tranziționale 73, 74
Forțe intermoleculare
— de dispersie 52
— de inducție 52
— de orientare 52

I

Indicator de polaritate a solvenților 39
Influența solvenților asupra
— cineticii reacțiilor chimice 135
— conformației acizilor nucleici 117
— conformației proteinelor 116
— echilibrelor chimice 79
— mecanismului și stereochimiei reacțiilor 103
— reactivității anionilor ambidenți 122

— reactivității perechilor de ioni 80, 104, 122—128
— reacțiilor de complexare 67
— spectrelor de absorbție 28
Inversarea de configurație 103, 104

Î

Încetinirea reacțiilor
— SN2 146

L

Lichide nematice, influență 48

N

Număr
— acceptor, AN, 16
— donor, DN, 15
— de coordinare 67

P

Perechi de ioni
— disociere 104, 106
— solvatare 104, 106
— stereochimie 104, 106
Polaritatea solventului, cinetica reacțiilor 141
Polarizabilitatea solventului, cinetica reacțiilor 141
Presiunea internă a solventului, influență 145
Proteine, structura secundară 116

R

Radicali liberi 44, 45, 145
Reacții
— de autocomplexare 74
— de complexare 67
Repulsii electrostatice intramoleculare, factor de conformație 116, 117

S

Scări ale solvenților
— de donicitate 15
— de polaritate 39
Serii eluotrope ale solvenților 189—191
Solvatarea
— anionilor 126—131
— asimetrică 104
— radicalilor liberi 145
— simetrică 104
— specifică 36, 146
Solvatocromie 34
Solvenți
— acizi 11
— amfiprotici 12
— aprotici 13, 19, 125
— bazici 12
— bazicitate 22
— de diferențiere a acidității și bazicității substanțelor 21, 22, 85, 162
— dipolari 19
— pentru cromatografie 190
— pentru titrimetrie 164, 165, 167
— protici 128
— protofili 12
— protogeni 11
Spectre
— de absorbție electronice, solvatare 32, 58
— IR, Solvatare 28, 50
— RES, solvatare 43
— RMN, solvatare 45, 48, 55
Spiralizarea lanțurilor moleculare complementare 117
Stereochimia reacțiilor 103
Superaciditatea mediului, influență asupra conformației 115

T

Tautomerie
— benzoido-chinoidă 89
— ceto-enolică 89, 91
— lactam-lactimică 89
— nitro-*aci*-nitro 89
— tion-tiolică 89
Tehnica microcirculară, cromatografie 192
Titrarea substanțelor, în solvenți neapoși 160, 166, 170, 172
Transferul centrului de reacție 125—129
Tranziții conformaționale
— la acizii nucleici 117
— la proteine 116

V

Valori
— E_T 40
— R_f 179
— Z 39
— $\varkappa_B$ 41
— $\varkappa_R$ 41
Viteza de schimb a liganzilor 69
Viteza reacțiilor
— SE1 152
— SN1 151
— SN2 146, 149
Viscozitatea solventului, influență 145

METODIU RĂILEANU, Rolul solvenților în chimie (Role of solvents in chemistry), Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1988, 208 p.

CONTENTS

1. CLASSIFICATION OF SOLVENTS 11

1.1. Classification of solvents after their proton donor or acceptor capacity 11
1.1.1. Protogenic or acidic solvents 11◇1.1.2. Protophilic or basic solvents 12◇1.1.3. Amphiprotic or amphoteric solvents 12◇1.1.4. Aprotic solvents 13
1.2. Classification of solvents after their electron acceptor or donor capacity . . . 14
1.2.1. Coordinative and noncoordinative solvents 14◇1.2.1.1. Scale of acceptor and donor numbers of solvents after Gutmann 14◇1.2.2. Dipolar aprotic solvents 19

1.3. Solvent classification after Parker 20
1.4. Classification of solvents after their leveling or differentiating capacity of electrolyte hardness 21
1.5. Solvent classification after their capacity to form hydrogen bonds 23
1.6. Solvent classification after their physical constants 24

References 26

2. SOLVENT INFLUENCE ON ABSORPTION SPECTRA 28

2.1. Shifts in IR spectra 28
2.2. Shifts in electronic spectra 32
2.2.1. Positive and negative solvatochromy 34◇2.2.2. Influence of specific solvation 36◇2.2.2.1. Solvation through hydrogen bonds 36◇2.2.2.2. Shift of charge transfer bands 38◇2.2.3. Scale of solvent polarity. Spectral indicators of solvent polarity 39◇2.2.3.1. Importance of E_T values 43

2.3. Shifts in ESR spectra 43
2.4. Shifts in NMR spectra 45
2.4.1. Influence of solvent polarity on NMR spectra 45◇2.4.2. Influence of aromatic solvents on NMR spectra 46◇2.4.3. Influence of hydrogen bonds. Determination of solvent basicity 47◇2.4.4. Influence of nematic liquids on NMR spectra 48 48◇2.4.5. Study of ionic solvation through NMR method 48

2.5. Correlation attempts of the band shift in absorption spectra with some physical parameters of solvent 50
2.5.1. Shifts in IR spectra 50◇2.5.1.1. Correlation of band shift in IR spectra with dielectric constant and refraction index of solvent 50◇2.5.1.2. Correlation of band shift in IR spectra with molecular interaction energy 51◇2.5.2. Shifts in NMR spectra 55◇2.5.3. Shifts in electronic spectra 58◇2.5.3.1. Solvent influence on electronic spectra through Van der Waals forces 58◇2.5.3.2. Influence of hydrogen bonds on electronic spectra 62

References 62

3. SOLVENT ROLE IN SYNTHESIS AND STABILITY OF COMPLEX SUBSTANCES 67

3.1. Motor force of complexation reactions . . . 67
3.2. Solvent donicity role in complexation reactions . . . 70
3.3. Autocomplexation reactions . . . 74
3.4. Stability of molecular complexes . . . 77
References . . . 78

4. SOLVENT INFLUENCE ON CHEMICAL EQUILIBRIA . . . 79

4.1. Ion pairs dissociation . . . 80
4.2. Dissociation equilibrium shift of H-complexes . . . 82
4.3. Equilibrium shift in complexation reactions . . . 83
4.4. Acid and base hardness in nonaqueous solvents . . . 85
4.5. Solvent role in tautomeric equilibria . . . 88
4.5.1. Shift of keto-enolic equilibrium 91◇4.5.2. Shift of other tautomeric equilibria 93

References . . . 97

5. SOLVENT INFLUENCE IN SYNTHESIS REACTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS. DETERMINATION OF MOLECULAR CONFORMATION . . . 99

5.1. Change of reaction mechanism . . . 99
5.2. Reactions stereochemistry . . . 103
5.2.1. Stereochemistry of substitution reactions 103◇5.2.2. Stereochemistry of electrophilic addition reactions to the double bond 107◇5.2.3. Solvent influence on the molecular conformation 109◇5.2.3.1. Conformation of some enolate anions 109◇5.2.3.2. Conformation of some hexaatomic cycles 112◇5.2.3.3. α-Helical conformation of proteins 116◇5.2.3.4. Double spiral conformation of deoxyribonucleic acids (DNA) 117◇5.2.4. Differentiation of enantiomers in chemical reactions 120◇5.2.4.1. Syntheses with chiral reactants 120◇5.2.4.2. Enantiomers differentiating with optically active catalyzers or enzymes 121◇5.2.4.3. Enantiomers differentiating by solvent action 122

5.3. Solvent role in ambident anions reactivity . . . 122
5.3.1. Influence of steric effect 125◇5.3.2. Role of aprotic solvents 125◇5.3.3. Role of protic solvents 128◇5.3.4. Influence of dimension and nature of the associated cation 129

References . . . 132

6. SOLVENT INFLUENCE ON CHEMICAL RATE IN LIQUID AND FROZEN SOLUTIONS . . . 135

6.1. Hughes and Ingold's theory on solvent influence in kinetics of chemical reactions 135
6.2. Solvent properties influencing chemical reaction rate . . . 137
6.2.1. Role of dielectric constant 138◇6.2.2. Role of polarity and polarizability of solvent 141◇6.2.3. Role of molecular structure of solvent 143◇6.2.4. Role of internal pressure of solvent 145◇6.2.5. Role of solvent viscosity in radicalic reactions. Cage effect 145

6.3. Effect of specific and nonspecific solvation in kinetics of chemical reactions . . . 146
6.3.1. Slowing down of SN2 reaction by specific solvation of anions 146◇6.3.2. Acceleration of SN2 reactions by specific solvation of cations 149◇6.3.3. Acceleration of SN1 reactions in protic solvents 151◇6.3.4. Acceleration of SE1 reaction of aliphatic compounds in dipolar aprotic solvents 152◇6.3.5. Influence of solvents in radicalic reactions 153◇6.3.5.1. Nonspecific solvation of radicals 153◇6.3.5.2. Specific solvation of radicals 153

6.4. Kinetics of reactions in frozen solutions 154

References 157

7. INFLUENCE OF SOLVENTS IN TITRATION REACTIONS 160

7.1. Role of solvents in leveling and differentiating process of electrolytes hardness . 162
7.1.1. Correlation of pK dissociation values of electrolytes in two different solvents 163
7.2. Criterion for choice of nonaqueous solvents as titration media 164
7.3. Titration of acids in nonaqueous solvents 166
7.4. Titration of bases in nonaqueous solvents 170
7.5. Titration of salts in nonaqueous solvents 172
References 174

8. ROLE OF SOLVENTS IN CHROMATOGRAPHY. SHIFT, LEVELING AND DIFFERENTIATION OF R_f VALUES 179

8.1. Equilibrium adsorption of substances on stationary and mobile phases. R_f value 179
8.2. Factors determining the shift of R_f values 180
8.3. Adsorption mechanism of substances on stationary and mobile phases 183
8.3.1. Adsorption by dispersal forces 183◇8.3.2. Adsorption by dipolar and multipolar interactions 184◇8.3.3. Adsorption by hydrogen bonds 185◇8.3.4. Acid and base adsorption by ionization 186◇8.3.5. Adsorption by π-complex formation 186◇ 8.3.6. Adsorption by donor-acceptor type complex formation 187
8.4. Classification of solvents in eluotropical series 188
8.5. Solvent choice for chromatographical separation of substances 190
8.5.1. A practical method for R_f values differentiating in chromatographical separation of substances. Role of activating and deactivating solvents 193

References 197

Subject index 199

METODIU RĂILEANU, Rolul solvenților în chimie (Роль растворителей в химии), Editura Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1988, 208 p.

СОДЕРЖАНИЕ

1. **КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ** 11

1.1. Классификация растворителей по их донорной или акцепторной способностям протонов 11
1.1.1. Кислотные или протогенные растворители 11◇1.1.2. Основные или протофильные растворители 12◇1.1.3. Амфотерные или амфипротные растворители 12◇1.1.4. Апротонные растворители 13
1.2. Классификация растворителей по их донорной или акцепторной способностям электронов 14
1.2.1. Координирующие и некоординирующие растворители 14◇1.2.1.1. Шкала донорных и акцепторных чисел по Гутману 14◇1.2.2. Диполярные апротонные растворители 19
1.3. Классификация растворителей по Парксу 20
1.4. Классификация растворителей по характеру их нивелирующе-дифференцирующего действия на силу электролитов 21
1.5. Классификация растворителей по их способности образовать водородные связи 23
1.6. Классификация растворителей по их физическим константам 24
Литература 26

2. **ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ** . . . 28

2.1. Смещения в ИК спектрах 28
2.2. Смещения в электронных спектрах 32
2.2.1. Положительная и отрицательная сольватохромия 34◇2.2.2. Влияние специфической сольватации 36◇2.2.2.1. Сольватация водородными связями 36◇2.2.2.2. Смещение полос переносного заряда 38◇2.2.3. Шкала полярности растворителей. Спектральные индикаторы полярности растворителей 39◇2.2.3.1. Значение E_T величин 43
2.3. Смещения в ЭМР спектрах 43
2.4. Смещения в ЯМР спектрах 45
2.4.1. Влияние полярности растворителей на ЯМР спектры 45◇2.4.2. Влияние ароматических растворителей на ЯМР спектры 46◇2.4.2. Влияние водородных связей. Определение основности растворителей 47◇2.4.4. Влияние нематических жидкостей на ЯМР спектры 48◇2.4.5. Изучение сольватации ионов ЯМР методом 48
2.5. Попытки составления смещения полос в абсорбционных спектрах с некоторыми параметрами растворителя 50

2.5.1. Смещения в ИК спектрах 50◇2.5.1.1. Соотношение смещения полос в ИК спектрах с диэлектрической проницаемостью и с показателем преломления растворителя 50◇2.5.1.2. Соотношение смещения в ИК спектрах энергией межмолекулярного взаимодействия 51◇2.5.2. Смещения в ЯМР спектрах 55◇2.5.3. Смещения в электронных спектрах 58◇2.5.3.1. Влияние растворителей на электронные спектры силами Ван дер Ваальса 58◇2.5.3.2. Влияние водородных связей на электронные спектры 62

Литература 62

3. **РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В СИНТЕЗЕ И УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ** 67

3.1. Движущая сила реакций комплексообразования 67
3.2. Роль донорной способности растворителей в реакциях комплексообразования 70
3.3. Реакции автокомплексообразования 74
3.4. Устойчивость молекулярных комплексов 77
Литература 78

4. **ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ** . . . 79

4.1. Диссоциация ионных пар 80
4.2. Смещение равновесий диссоциации Н-комплексов 82
4.3. Смещение равновесий в реакциях комплексообразования 83
4.4. Сила кислот и оснований в неводных растворителях 85
4.5. Роль растворителей в таутомерных равновесиях 88
4.5.1. Смещение кето-энольного равновесия 91◇4.5.2. Смещение других таутомерных равновесий 93

Литература 97

5. **ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИЯХ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ** 99

5.1. Изменение механизма реакций 99
5.2. Стереохимия реакций 103
5.2.1. Стереохимия реакций замещения 103◇5.2.2. Стереохимия реакций электрофильного присоединения к двойной связи 107◇5.2.3. Влияние растворителей на конформацию модекул 109◇5.2.3.1. Конформация некоторых эноляминонов 109◇5.2.3.2. Конформация некоторых шестичленных циклов 112◇5.2.3.3. Спиральная конформация белков 116◇5.2.3.4. Двойная спиральная конформация дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) 117◇5.2.4. Дифференциация энантиомеров в химических реакциях 120◇5.2.4.1. Синтезы с хиральными реактантами 120◇5.2.4.2. Дифференциация энантиомеров с оптически-активными катализаторами или с ферментами 121◇5.2.4.3. Дифференциация энантиомеров под действием растворителей 122

5.3. Роль растворителей на реактивность амбидентных анионов 122
5.3.1. Влияние стерического эффекта 125◇5.3.2. Роль апротонных растворителей 125◇5.3.3. Роль протонных растворителей 128◇5.3.4. Влияние размера и природы ассоциированного катиона 129

Литература 132

6. **ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЖИДКИХ И ЗАМЕРЗЛЫХ РАСТВОРАХ** 135

6.1. Теория Хьюза и Ингольда о влиянии растворителей в кинетике химических реакций 135

6.2. Свойства растворителей, которые влияют на скорость химических реакций 137

6.2.1. Роль диэлектрической проницаемости растворителя 138◇6.2.2. Роль полярности и поляризуемости растворителя 141◇6.2.3. Роль структуры молекул растворителя 143◇6.2.4. Роль внутреннего давления растворителя 145◇6.2.5. Роль вязкости растворителя в радикальных реакциях. Клеточный эффект 145

6.3. Эффект специфической и неспецифической сольватации в кинетике химических реакций 146

6.3.1. Замедление SN2 реакций специфической сольватацией анионов 146◇6.3.2. Ускорение SN2 реакций специфической сольватацией катионов 149◇6.3.3. Ускорение SN1 реакций в протонных растворителях 151◇6.3.4. Ускорение SE1 реакций алифатических соединений в диполярных апротонных растворителях 152◇6.3.5. Влияние растворителей в радикальных реакциях 153◇6.3.5.1. Неспецифическая сольватация радикалов 153◇6.3.5.2. Специфическая сольватация радикалов 153

6.4. Кинетика реакций в замерзлых растворах 154

Литература 157

7. **ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИЯХ ТИТРОВАНИЯ** 160

7.1. Влияние нивелирующих и дифференцирующих растворителей на силу электролитов 162

7.1.1. Корреляция pK величин диссоциации электролитов в двух разных растворителях 163

7.2. Выбор неводных растворителей в качестве сред титрования 164

7.3. Титрование кислот в неводных растворителях 166

7.4. Титрование оснований в неводных растворителях 170

7.5. Титрование солей в неводных растворителях 172

Литература 174

8. **РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ХРОМАТОГРАФИИ. СМЕЩЕНИЕ, ВЫРАВНИВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ R_f ВЕЛИЧИН** 179

8.1. Равновесная адсорбция веществ на стационарной и подвижной фазах. R_f величина 179

8.2. Факторы, определяющие смещение R_f величин 180

8.3. Механизм адсорбции веществ на стационарной и подвижной фазах . . . 183

8.3.1. Адсорбция дисперсными силами 183◇8.3.2. Адсорбция взаимодействием диполярного и мультиполярного типа 184◇8.3.3. Адсорбция водородными связями 185◇8.3.4. Адсорбция кислот и оснований ионизацией 186◇8.3.5. Адсорбция образованием π-комплексов 186◇8.3.6. Адсорбция образованием комплексов донорноакцепторного типа 187

8.4. Классификация растворителей в элюотропных сериях 188

8.5. Выбор растворителей с целью хроматографического разделения веществ 190

8.5.1. Практический способ дифференциации R_f величин в хроматографическом разделении веществ. Роль активизирующего и дезактивизирующего растворителя 193

Литература 197

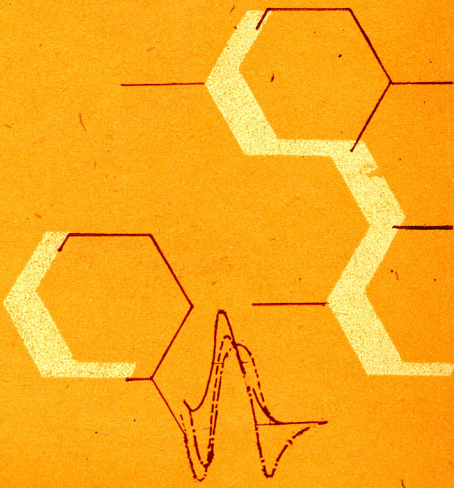
Алфавитный указатель 199

Redactor: HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor: DOINA NORD

Bun de tipar: 4.IV.1988. Format: 16/70 × 100.
Coli de tipar: 13.
C.Z. pentru biblioteci mari: 542.61.
C.Z. pentru biblioteci mici: 542.

C. 413 — I. P. Informația
str. Brezoianu, 23—25
București

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA



Lei 20,50